

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Januar 2003 (23.01.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/006528 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 67/02,
B01J 31/18, 31/24

LINDNER, Ekkehard [DE/DE]; Gabriel-Biel-Strasse
17, 72076 Tübingen (DE). WEGNER, Peter [DE/DE];
Ernst-Bloch-Strasse 17, 72070 Tübingen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/07409

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Juli 2002 (04.07.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 33 042.1 11. Juli 2001 (11.07.2001) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*nur für US*): SUNJUK, Mahmoud [JO/DE];
Fichtenweg 18/305, 72076 Tübingen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): SCHMID, Markus
[DE/DE]; Traminerweg 2, 67146 Deidesheim (DE).
CHOWDHRY, Mubarik, Mahmood [GB/FR]; 2, Place
des Bâteliers, F-67000 Strasbourg (FR). KRISTEN,
Marc, Oliver [DE/DE]; Römerweg 15, 67117 Lim-
burgerhof (DE). MECKING, Stefan [DE/DE]; Auf der
Bleiche 6, 79110 Freiburg (DE). HELD, Anke [DE/DE];
Adolf-Diesterweg-Str. 92a, 67071 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

A1

WO 03/006528

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AQUEOUS COPOLYMER DISPERSIONS OF COPOLYMERS CONSISTING OF
CARBON MONOXIDE AND OLEFINICALLY UNSATURATED COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG WÄSSRIGER COPOLYMERISATDISPERSIONEN VON COPOLY-
MERISATEN AUS KOHLENMONOXID UND OLEFINISCH UNGESÄTTIGTEN VERBINDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing aqueous copolymer dispersions of copolymers consisting of carbon
monoxide and olefinically unsaturated compounds, by means of copolymerisation of carbon monoxide and olefinically unsaturated
compounds in an aqueous medium in the presence of metallic complexes.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung wässriger Copolymerisatdispersionen von Copolymerisaten aus Kohlenmon-
oxid und olefinisch ungesättigten Verbindungen durch Copolymerisation von Kohlenmonoxid und olefinisch ungesättigten Verbin-
dungen in wässrigem Medium in Gegenwart von Metallkomplexen.

Verfahren zur Herstellung wässriger Copolymerisatdispersionen von Copolymerisaten aus Kohlenmonoxid und olefinisch ungesättigten Verbindungen

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wässriger Copolymerisatdispersionen von Copolymerisaten aus Kohlenmonoxid und olefinisch ungesättigten Verbindungen, die wässrigen Copolymerisatdispersionen selbst sowie deren Verwendung.

Copolymerisate aus Kohlenmonoxid und olefinisch ungesättigten Verbindungen, auch kurz als Kohlenmonoxidcopolymerisate oder Polyketone bezeichnet, sind bekannt. Beispielsweise zeichnen sich hochmolekulare teilkristalline Polyketone mit streng alternierender Abfolge der Monomeren in der Hauptkette im allgemeinen durch hohe Schmelzpunkte, gute Wärmeformbeständigkeit, gute Chemikalienbeständigkeit, gute Barriereigenschaften gegenüber Wasser und Luft sowie vorteilhaften mechanischen und rheologischen Eigenschaften aus.

Von technischem Interesse sind Polyketone aus Kohlenmonoxid und Olefinen, im allgemeinen α -Olefinen, wie zum Beispiel Kohlenmonoxid-Ethen-, Kohlenmonoxid-Propen-, Kohlenmonoxid-Ethen-Propen-, Kohlenmonoxid-Ethen-Buten-1-, Kohlenmonoxid-Ethen-Hexen-1-, Kohlenmonoxid-Propen-Buten-1- oder Kohlenmonoxid-Propen-Hexen-1-Copolymerisate.

30

Übergangsmetallkatalysierte Verfahren zur Herstellung von Polyketonen sind bekannt. Beispielsweise wird in der EP-A 0 121 965 ein mit bidentaten Phosphinliganden chelatisierter cis-Palladiumkomplex, $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2)](\text{OAc})_2$ (Ph = Phenyl, Ac = Acetyl), eingesetzt. Die Kohlenmonoxidcopolymerisation kann in Suspension, wie in der EP-A 0 305 011 beschrieben, oder in der Gasphase, beispielsweise gemäß EP-A 0 702 045, durchgeführt werden. Häufig eingesetzte Suspensionsmittel sind zum einen niedermolekulare Alkohole, insbesondere Methanol (s.a. EP-A 0 428 228), zum anderen unpolare oder polare aprotische Flüssigkeiten wie Dichlormethan, Toluol oder Tetrahydrofuran (vgl. EP-A 0 460 743 und EP-A 0 590 942). Als gut geeignet für die genannten Copolymerisationsverfahren haben sich insbesondere Komplexverbindungen mit Bisphosphinchelatliganden erwiesen, deren Reste am Phosphor Aryl- oder substituierte Arylgruppen darstellen. Besonders häufig werden demgemäß als Chelatliganden 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan oder 1,3-Bis[di-(o-methoxyphenyl)phosphino]propan

eingesetzt (s.a. Drent et al., Chem. Rev., 1996, 96, S. 663 bis 681). Üblicherweise wird die Kohlenmonoxidcopolymerisation in den genannten Fällen in Gegenwart von Säuren durchgeführt.

5

Die Kohlenmonoxidcopolymerisation in niedermolekularen Alkoholen wie Methanol ist mit dem Nachteil behaftet, dass das sich bildende Kohlenmonoxidcopolymerisat eine hohe Aufnahmefähigkeit für diese Flüssigkeiten besitzt und bis zu 80 Vol.-% an z.B. Methanol durch das Kohlenmonoxidcopolymerisat gebunden bzw. aufgenommen werden. Demzufolge ist ein hoher Energieaufwand erforderlich, um die Kohlenmonoxidcopolymerisate zu trocknen und rein zu isolieren. Von Nachteil ist weiterhin, dass selbst nach einem intensiven Trocknungsvorgang immer noch Restmengen an Alkohol im Kohlenmonoxidcopolymerisat verbleiben. Eine Anwendung als Verpackungsmaterial für Lebensmittel scheidet damit für auf diese Art und Weise hergestellte Formmassen von vornherein aus. In der EP-A 0 485 035 wird die Verwendung von Zusätzen an Wasser in Anteilen von 2,5 bis 15 Gew.-% zum alkoholischen Suspensionsmittel vorgeschlagen, um die Restmengen an niedermolekularem Alkohol im Kohlenmonoxidcopolymerisat zu eliminieren. Allerdings führt auch diese Vorgehensweise nicht zu methanolfreien Copolymerisaten. Die Verwendung halogenierter Kohlenwasserstoffe oder Aromaten wie Dichlormethan oder Chlorbenzol bzw. Toluol bringt andererseits Probleme insbesondere bei der Handhabung und der Entsorgung mit sich.

Zur Umgehung der mit den genannten Suspensionsmitteln einhergehenden Nachteile wird von Jiang und Sen, Macromolecules, 1994, 27, S. 7215 bis 7216, die Herstellung von Kohlenmonoxidcopolymerisaten in wässrigen Systemen unter Verwendung eines Katalysatorsystems, bestehend aus $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ und 1,3-Bis[di-(3-benzolsulfonsäure)phosphino]propan als wasserlöslichem Chelatliganden, beschrieben. Allerdings ist die erzielte Katalysatoraktivität unbefriedigend.

Verspui et al., Chem. Commun., 1998, S. 401 bis 402, gelingt gegenüber Jiang und Sen die Steigerung der Katalysatoraktivität bei der Copolymerisation von Kohlenmonoxid und Ethen, indem sie den genannten Chelatliganden in wesentlich reinerer Form einsetzen. Weiterhin ist die Gegenwart einer Brönsted-Säure erforderlich, um zu gegenüber Jiang und Sen verbesserten Katalysatoraktivitäten zu gelangen. Die in der Publikation beschriebenen Polyketone, hergestellt aus Kohlenmonoxid und Ethylen, besitzen den Nachteil, dass ihr Molekulargewicht unter dem vergleichbarer, aber in Methanol als Lösungsmittel hergestellter Polyketone liegt.

Den vorgenannten Synthesen gemeinsam ist, dass die gebildeten Kohlenmonoxidcopolymerisate (im folgenden "Copolymerisate" genannt) in den organischen Suspensionsmitteln ausfallen, durch Filtration von den organischen Suspensionsmitteln abgetrennt und in Substanz weiterverarbeitet werden. In vielen Anwendungsbereichen, ist es jedoch vorteilhaft, wenn die Copolymerisate nicht in Substanz, sondern in Form wässriger Copolymerisatdispersionen vorliegen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Copolymerisate beispielsweise als Bindemittel in Klebstoffen, Dichtmassen, Kunststoffputzen oder Anstrichmitteln verwendet werden sollen.

Die Herstellung wässriger Copolymerisatdispersionen kann prinzipiell durch entsprechende Suspensionspolymerisation in organischen Lösemitteln, Filtration, Trocknung, Mahlung und Dispergierung der gemahlten Copolymerisatteilchen in wässrigem Medium erfolgen (sogenannte Sekundärdispersionen). Nachteilig an diesem Stufenkonzept ist, dass es insgesamt sehr aufwendig ist und die Copolymerisate, insbesondere aufgrund des hohen Lösemittelgehaltes, schlecht mahlbar sind (Verkleben der Mühlen), die durch Mahlung erhaltenen Copolymerisatteilchen - wenn überhaupt - nur unter Verwendung hoher Emulgatormengen in wässrigem Medium dispergiert werden können und diese wässrigen Sekundärdispersionen aufgrund ihrer sehr breiten Teilchengrößenverteilung instabil sind und zu Koagulatbildung oder Sedimentation neigen.

Zur Herstellung sogenannter primärer wässriger Copolymerisatdispersionen, d.h. wässrige Copolymerisatdispersionen, die direkt durch Copolymerisation von Kohlenmonoxid und olefinisch ungesättigten Verbindungen in wässrigem Medium zugänglich sind, ist von folgendem Stand der Technik auszugehen.

In einer vom Anmelder beim Deutschen Patent- und Markenamt unter der Anmeldenummer 10061877 eingereichten Anmeldung werden stabile wässrige Copolymerisatdispersionen erhalten, wenn die Copolymerisation von Kohlenmonoxid und olefinisch ungesättigten Verbindungen in wässrigem Medium unter Verwendung spezieller wasserlöslicher Metallkatalysatoren und unter Verwendung spezieller Comonomerer erfolgt.

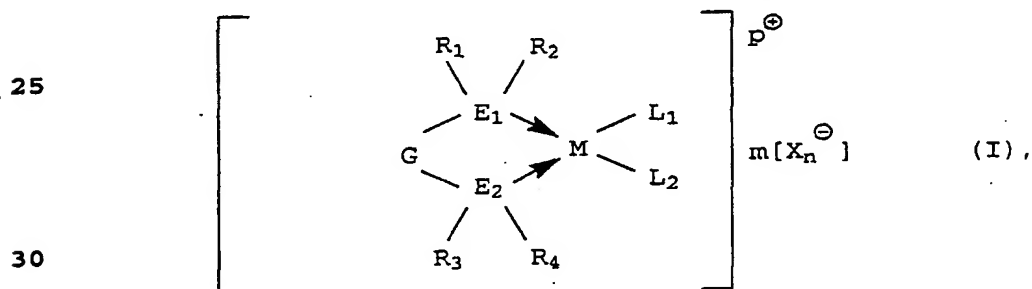
In einer ebenfalls vom Anmelder beim Deutschen Patent- und Markenamt unter der Anmeldenummer 10125238 eingereichten Anmeldung sind stabile wässrige Copolymerisatdispersionen offenbart, deren Herstellung durch Copolymerisation von Kohlenmonoxid und olefinisch ungesättigten Verbindungen in wässrigem Medium unter Verwendung der in der vorgenannten Anmeldung genannten wasserlöslichen Metallkatalysatoren und unter Verwendung spezieller

Comonomerer in Anwesenheit sogenannter Wirtsverbindungen erfolgt. Darüber hinaus offenbart die Schrift, dass auch ohne die Verwendung spezieller Comonomerer stabile Copolymerisationsdispersionen zugänglich sind. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Copolymerisation von Kohlenmonoxid und der olefinisch ungesättigten Verbindungen in Anwesenheit ethoxylierter Emulgatoren durchgeführt wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung primärer wässriger Copolymerisationsdispersionen durch Copolymerisation von Kohlenmonoxid und olefinisch ungesättigten Verbindungen in wässrigem Medium unter Verwendung der in der Suspensionscopolymerisation üblichen öllöslichen Metallkomplexe bereitzustellen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung wässriger Copolymerisationsdispersionen von Copolymerisaten aus Kohlenmonoxid und olefinisch ungesättigten Verbindungen gefunden, bei dem man die Copolymerisation von Kohlenmonoxid und olefinisch ungesättigten Verbindungen in wässrigem Medium in Gegenwart von

a) Metallkomplexen der allgemeinen Formel (I)



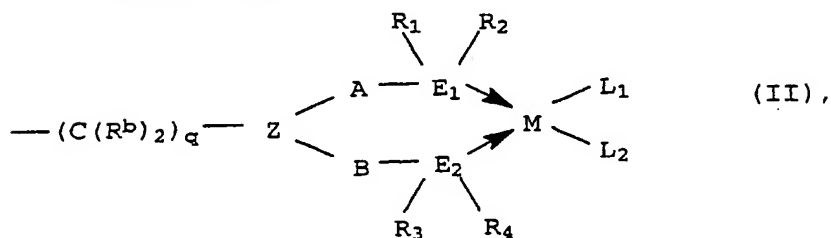
in der die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben:

G $-(CR^b)_r-$ oder $-(CR^b)_s-Si(R^a)_2-(CR^b)_t-$, $-A-O-B-$ oder $-A-Z(R^5)-B-$ mit

R^5 Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{14} -Aryl, mit funktionellen Gruppen auf der Basis der nicht-metallischen Elemente der Gruppen IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems substituiertes C_6 - bis C_{14} -Aryl, Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 14 C-Atomen im Arylrest, Heteroaryl, langkettige Reste mit 5 bis 30 C-Atomen in der Kette, die

5

über polare oder geladene Endgruppen verfügen,
 $-N(R^b)_2$, $-Si(R^c)_3$ oder einen Rest der allgemeinen
 Formel (II)



in der

- 15 q eine ganze Zahl von 0 bis 20 bedeutet und die weiteren Substituenten in Formel (II) die gleiche Bedeutung wie in Formel (I) haben,
- 20 A, B $-(CR^b_2)_r\text{---}$ oder $-(CR^b_2)_s\text{---}Si(R^a)_2\text{---}(CR^b_2)_t\text{---}$ oder $-N(R^b)\text{---}$, ein $r'\text{---}$, $s\text{---}$ oder $t\text{---}$ atomiger Bestandteil eines Ring-systems oder zusammen mit Z ein $(r'+1)\text{---}$, $(s+1)\text{---}$ oder $(t+1)\text{---}$ atomiger Bestandteil eines Heterocyclus,
- 25 R^a unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes $C_1\text{---}$ bis $C_{20}\text{---}$ Alkyl, $C_3\text{---}$ bis $C_{10}\text{---}$ Cycloalkyl, $C_6\text{---}$ bis $C_{14}\text{---}$ Aryl, mit funktionellen Gruppen auf der Basis der nichtmetallischen Elemente der Gruppen IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems substituiertes $C_6\text{---}$ bis $C_{14}\text{---}$ Aryl, Aralkyl mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkylteil und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil,
- 30 R^b wie R^a und zusätzlich Wasserstoff und $-Si(R^c)_3$,
- 35 R^c lineares oder verzweigtes $C_1\text{---}$ bis $C_{20}\text{---}$ Alkyl, $C_3\text{---}$ bis $C_{10}\text{---}$ Cycloalkyl, $C_6\text{---}$ bis $C_{14}\text{---}$ Aryl oder Aralkyl mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkylteil und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil,
- 40 r 1, 2, 3 oder 4 und
- r' 1 oder 2,
- 45 s, t 0, 1 oder 2, wobei $1 \leq s+t \leq 3$

6

Z ein Element aus der Gruppe VA des Periodensystems der Elemente

M ein Metall ausgewählt aus den Gruppen VIIIB, IB oder IIB des Periodensystems der Elemente,

E¹, E² ein nichtmetallisches Element aus der Gruppe VA des Periodensystems der Elemente,

R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₄-Aryl, mit funktionellen Gruppen auf der Basis der nichtmetallischen Elemente der Gruppen IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems substituiertes C₆- bis C₁₄-Aryl, Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 14 C-Atomen im Arylrest oder Heteroaryl,

L¹, L² formal geladene oder neutrale Liganden,

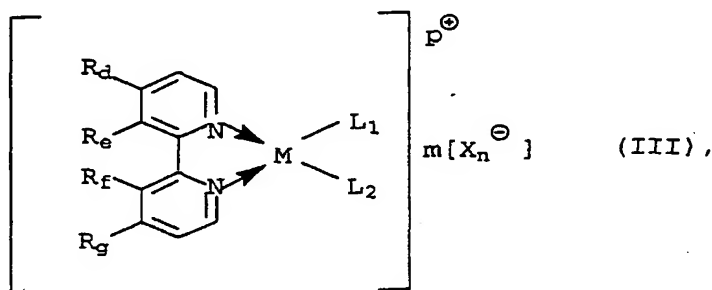
X formal ein- oder mehrwertige Anionen,

p 0, 1, 2, 3 oder 4,

m, n 0, 1, 2, 3 oder 4,

wobei $p = m \times n$,

oder eine Verbindung der allgemeinen Formel (III)



worin

R^d, R^e,

R^f, R^g unabhängig voneinander für Wasserstoff, linear oder verzweigtes C₁- bis C₆-Alkyl oder

R^e und R^f zusammen für einen fünf- oder sechsgliedrigen Carbo- oder Heterocyclus stehen und

5 die übrigen Substituenten und Indizes die unter Formel (I) angegebene Bedeutung annehmen,

b) Dispergiermitteln und gegebenenfalls

10 c) gering in Wasser löslichen organischen Lösemitteln, wobei

d) die Metallkomplexe a1) in einer Teil- oder der Gesamtmenge der olefinisch ungesättigten Verbindungen und/oder der gering in Wasser löslichen organischen Lösemitteln c) gelöst sind und

15

e) die Teil- oder die Gesamtmenge der olefinisch ungesättigten Verbindungen und/oder der gering in Wasser löslichen organischen Lösemittel c), welche die Metallkomplexe a1) gelöst enthält, im wässrigen Medium als disperse Phase mit einem

20

mittleren Tröpfchendurchmesser ≤ 1000 nm vorliegt.

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Copolymerisatdispersionen, in dem zusätzlich zu den genannten Komponenten a1), b) und gegebenenfalls c) eine Säure a2)

25 sowie gegebenenfalls eine organische Hydroxyverbindung a3) verwendet wird.

Darüber hinaus betrifft die Erfindung die nach den Verfahren hergestellten wässrigen Copolymerisatdispersionen sowie deren

30 Verwendung.

Im Rahmen dieser Schrift liegt den Bezeichnungen für die Gruppen des Periodensystems der Elemente die vom Chemical Abstracts Service bis 1986 verwendete Nomenklatur zugrunde (so enthält

35 beispielsweise die Gruppe VA die Elemente N, P, As, Sb, Bi; die Gruppe IB enthält Cu, Ag, Au).

Als Metalle M der erfindungsgemäßen Metallkomplexe eignen sich die Metalle der Gruppen VIIIB, IB und IIB des Periodensystems der

40 Elemente, also beispielsweise neben Kupfer, Silber oder Zink, auch Eisen, Cobalt und Nickel sowie die Platinmetalle wie Ruthenium, Rhodium, Osmium, Iridium und Platin, wobei Palladium ganz besonders bevorzugt ist.

45 Als Elemente E^1 und E^2 der Chelatliganden kommen die nicht-metallischen Elemente der 5. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, also beispielsweise Stickstoff, Phosphor oder Arsen in

Betracht. Besonders geeignet sind Stickstoff oder Phosphor, insbesondere Phosphor. Die Chelatliganden können unterschiedliche Elemente E^1 und E^2 enthalten, so zum Beispiel Stickstoff und Phosphor.

5

Bei der Struktureinheit G im Metallkomplex (I) handelt es sich um eine ein- oder mehratomige verbrückende Struktureinheit. Unter einer verbrückenden Struktureinheit wird grundsätzlich eine Gruppierung verstanden, die die Elemente E^1 und E^2 in Struktur (I)

10 miteinander verbindet.

Unter den einatomig verbrückten Struktureinheiten sind solche mit einem verbrückenden Atom aus der Gruppe IVA des Periodensystems der Elemente, wie $-C(R^b)_2-$ oder $-Si(R^a)_2-$, worin R^a unabhängig

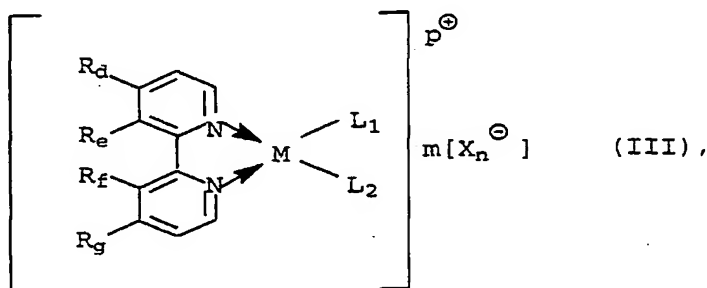
15 voneinander insbesondere für lineares oder verzweigtes C_1 - bis C_{10} -Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, i-Propyl oder t-Butyl, C_3 - bis C_6 -Cycloalkyl, wie Cyclopropyl oder Cyclohexyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl, wie Phenyl oder Naphthyl, mit funktionellen Gruppen auf der Basis der nichtmetallischen Elemente der Gruppen IVA, VA, VIA
20 oder VIIA des Periodensystems substituiertes C_6 - bis C_{10} -Aryl, beispielsweise Toly, (Trifluormethyl)phenyl, Dimethylamino-phenyl, p-Methoxyphenyl oder partiell oder perhalogeniertes Phenyl, Aralkyl mit 1 bis 6 C-Atomen im Alkylteil und 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil, beispielsweise Benzyl, und R^b insbesondere für
25 Wasserstoff und daneben für die vorstehend für R^a angegebenen Bedeutungen stehen, bevorzugt. R^a stellt insbesondere eine Methylgruppe, R^b insbesondere Wasserstoff dar.

Unter den mehratomig verbrückten Systemen sind die zwei- und
30 dreiatomig verbrückten Struktureinheiten hervorzuheben, wobei letztere in der Regel bevorzugt eingesetzt werden.

Allgemein sind als Komplexe mit zweiatomig verbrückten Struktureinheiten auch Verbindungen der allgemeinen Formel (III) geeignet

35

40



45

worin

R^d, R^e,

R^f, R^g unabhängig voneinander für Wasserstoff, geradkettig oder verzweigtes C₁- bis C₆-Alkyl, wie Methyl, Ethyl oder i-Propyl, oder

5

R^e und R^f zusammen für einen fünf- oder sechsgliedrigen Carbo- oder Heterocyclus stehen und

die übrigen Substituenten und Indizes die unter Formel (I) angegebene allgemeine und bevorzugte Bedeutung annehmen können.

Auf zweiatomig verbrückte Struktureinheiten gehen zum Beispiel Chelatliganden wie 1,10-Phenanthrolin, 2,2'-Bipyridin oder 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin oder deren substituierte Derivate
15 zurück.

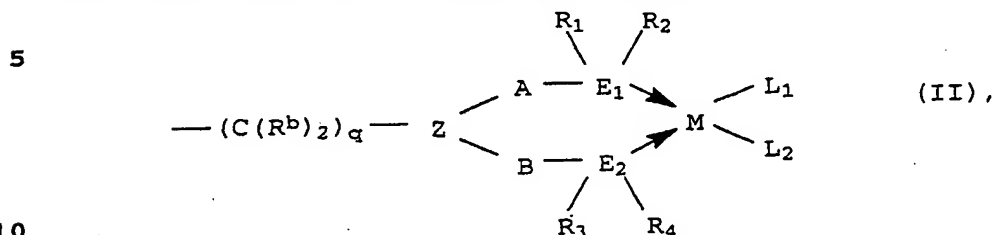
Geeignete dreiatomig verbrückte Struktureinheiten basieren im allgemeinen auf einer Kette aus Kohlenstoffatomen, also zum Beispiel Propylen (-CH₂CH₂CH₂-), oder auf einer Brückeneinheit mit
20 einem Heteroatom aus der Gruppe IVA, VA oder VIA des Periodensystems der Elemente, wie Silizium, Stickstoff, Phosphor oder Sauerstoff im Kettengerüst.

Bei vollständig aus Kohlenstoffatomen aufgebauten Brücken können
25 die freien Valenzen durch C₁- bis C₆-Alkyl, wie Methyl, Ethyl oder t-Butyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, wie Phenyl, oder durch funktionelle Gruppen wie Triorganosilyl, Dialkylamino oder Halogen substituiert sein. Geeignete substituierte Propylenbrücken sind zum Beispiel solche mit einer Methyl-, Phenyl- oder Methoxygruppe in
30 2-Position.

Unter den dreiatomig verbrückten Struktureinheiten mit einem Heteroatom im Kettengerüst werden vorteilhaft Verbindungen eingesetzt, in denen Z Stickstoff bedeutet (siehe oben bei Formel
35 (I)). Der Rest R⁵ an Z kann insbesondere bedeuten: Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C₁- bis C₁₀-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, i-Propyl oder t-Butyl, C₃- bis C₆-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl oder Cyclohexyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, beispielsweise Phenyl, mit funktionellen Gruppen auf der Basis der nichtmetallischen Elemente der
40 Gruppen IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems substituiertes C₆- bis C₁₀-Aryl, wie Toly, Mesityl, Aralkyl mit 1 bis 6 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, Pyridyl, langkettige Reste mit 12 bis 22 C-Atomen in der Kette, die über polare oder geladene Endgruppen verfügen, wie -SO₃⁻, -CO₂⁻, -CO₂R,
45 -CONR₂, Halogen, insbesondere -F, -Cl, -Br oder -I, Hydroxy, -OR, Tosyl, -NR₂ oder -NR₃⁺, -NH₂ (R steht ganz allgemein für einen Aryl- oder Alkylrest oder für Wasserstoff), Dialkylamino, zum

10

Beispiel Dimethyl-, Dibenzyl- oder Diphenylamino, Triorganosilyl, wie Trimethyl-, Triphenyl-, Triethyl- oder t-Butyldiphenylsilyl oder einen Rest der allgemeinen Formel (II)



in der die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben:

15

q eine ganze Zahl von 1 bis 20,

A, B $-(\text{CR}^b)_r\text{---}$ oder $-(\text{CR}^b)_s\text{---Si}(\text{R}^a)_2\text{---}(\text{CR}^b)_t\text{---}$ oder $-\text{N}(\text{R}^b)\text{---}$, ein $r'\text{---}$, $s\text{---}$ oder $t\text{---}$ atomiger Bestandteil eines Ringsystems oder zusammen mit Z ein $(r'+1)\text{---}$, $(s+1)\text{---}$ oder $(t+1)\text{---}$ atomiger Bestandteil eines Heterocyclus,

R^a unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes $\text{C}_1\text{---}$ bis $\text{C}_{10}\text{---}$ Alkyl, wie Methyl, Ethyl, i-Propyl oder t-Butyl, $\text{C}_3\text{---}$ bis $\text{C}_6\text{---}$ Cycloalkyl, zum Beispiel Cyclohexyl, $\text{C}_6\text{---}$ bis $\text{C}_{10}\text{---}$ Aryl, zum Beispiel Phenyl, mit funktionellen Gruppen auf der Basis der nichtmetallischen Elemente der Gruppen IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems substituiertes $\text{C}_6\text{---}$ bis $\text{C}_{10}\text{---}$ Aryl, wie Toly, Trifluormethylphenyl, Aminophenyl, Hydroxyphenyl, Anisyl oder Mono- oder Dichlorphenyl, Aralkyl mit 1 bis 6 C-Atomen im Alkylteil und 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil, beispielsweise Benzyl,

R^b wie R^a und zusätzlich Wasserstoff und $-\text{Si}(\text{R}^c)_3$,

R^c lineares oder verzweigtes $\text{C}_1\text{---}$ bis $\text{C}_{10}\text{---}$ Alkyl, wie Methyl oder Ethyl, $\text{C}_3\text{---}$ bis $\text{C}_6\text{---}$ Cycloalkyl, zum Beispiel Cyclohexyl, $\text{C}_6\text{---}$ bis $\text{C}_{10}\text{---}$ Aryl, zum Beispiel Phenyl oder Aralkyl mit 1 bis 6 C-Atomen im Alkylteil und 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil, beispielsweise Benzyl, womit z.B. Trimethyl-, Triethyl-, Triphenyl- oder t-Butyldiphenylsilyl unter die Formel $-\text{Si}(\text{R}^c)_3$ fallen

und die übrigen Substituenten und Indizes die unter Formel (I) angegebene Bedeutung haben.

11

- Unter den mit einatomig verbrückten Liganden chelatisierten Metallkomplexen (I) sind beispielsweise jene bevorzugt, in denen M als zweiwertig positiv geladenes Palladium vorliegt, die Elemente E¹ und E² Phosphor und die verbrückende Struktureinheit G
- 5 Methylen, Ethyliden, 2-Propyliden, Dimethylsilylen oder Diphenylsilylen, insbesondere Methylen bedeuten. Vorteilhafterweise weisen die einatomig verbrückten Metallkomplexe Reste R¹ bis R⁴ auf, von denen mindestens einer ein nicht-aromatischer Rest ist. Unter den aromatischen Resten sind vor allem Phenyl und TolyI sowie o-,
- 10 m- oder p-Anisyl hervorzuheben, unter den aliphatischen Resten sind dieses Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, n-, i- oder neo-Pentyl, -Hexyl, -Heptyl, -Octyl, -Nonyl, -Decyl, -Undecyl, -Dodecyl, -Tridecyl oder -Tetradecyl.
- 15 Besonders bevorzugt sind Metallkomplexe (I), die über eine dreiatomige Verbrückung verfügen. Hierunter fallen zum Beispiel Verbindungen, in denen die Elemente E¹ und E² durch eine Propylen-einheit (-CH₂CH₂CH₂-) verbunden werden und die weiteren Substituenten in Formel (I) die folgenden Bedeutung haben:
- 20
- M Palladium oder Nickel, insbesondere Palladium,
- E¹, E² Phosphor oder Stickstoff, insbesondere Phosphor, -
- 25 R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes C₁- bis C₂₀-Alkyl, häufig C₁- bis C₁₀-Alkyl und oft C₁- bis C₅-Alkyl, wobei Alkyl beispielsweise für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, n-, i- oder neo-Pentyl, -Hexyl, -Heptyl, -Octyl, -Nonyl, -Decyl,
- 30 -Undecyl, -Dodecyl, -Tridecyl oder -Tetradecyl steht, substituiertes und unsubstituiertes C₃- bis C₆-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclohexyl oder 1-Methylcyclohexyl, insbesondere Cyclohexyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, wie Phenyl oder Naphthyl, insbesondere Phenyl, mit funktionellen Gruppen auf der Basis der nichtmetallischen Elemente der Gruppen IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems substituiertes C₆- bis C₁₀-Aryl, wie lineares oder verzweigtes C₁- bis C₆-Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, i-Propyl, t-Butyl, partiell oder perhalogeniertes
- 35 C₁- bis C₆-Alkyl, beispielsweise Trifluormethyl oder 2,2,2-Trifluorethyl, Triorganosilyl, wie Trimethylsilyl, Triethylsilyl oder t-Butyldiphenylsilyl, Amino, beispielsweise Dimethylamino, Diethylamino oder Di-i-propylamino, Alkoxy, beispielsweise Methoxy, Ethoxy oder t-Butoxy, oder Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod,
- 40
- 45 Aralkyl mit 1 bis 3 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 10

12

C-Atomen im Arylrest, beispielsweise Benzyl, oder Heteroaryl, wie Pyridyl,

- 5 L¹, L² Acetonitril, Acetylaceton, Trifluoracetat, Benzonitril, Tetrahydrofuran, Diethylether, Acetat, Tosylat oder Wasser, sowie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Phenyl oder Benzyl,
- 10 X Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroantimonat, Pentafluorbenzoat, Trifluormethansulfonat, Trifluoracetat, Perchlorat, p-Toluolsulfonat oder Tetraarylborate wie Tetrakis(pentafluorphenyl)borat oder Tetraakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat,
- 15 p 0, 1, 2, 3 oder 4,
- m, n 0, 1, 2, 3 oder 4,
- wobei $p = m \times n$.

20

Beispiele für bevorzugte propylenverbrückte Metallkomplexe sind

- [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]-,
- [1,3-Bis(di(2-methoxyphenyl)phosphino)propan]-,
- 25 [1,3-Bis(dimethylphosphino)propan]-,
- [1,3-Bis(diethylphosphino)propan]-,
- [1,3-Bis(di(n-propyl)phosphino)propan]-,
- [1,3-Bis(di(iso-propyl)phosphino)propan]-,
- [1,3-Bis(di(n-butyl)phosphino)propan]-,
- 30 [1,3-Bis(di(n-pentyl)phosphino)propan]-,
- [1,3-Bis(di(n-hexyl)phosphino)propan]-,
- [1,3-Bis(di(iso-hexyl)phosphino)propan]-,
- [1,3-Bis(di(neo-hexyl)phosphino)propan]-,
- [1,3-Bis(di(n-heptyl)phosphino)propan]-,
- 35 [1,3-Bis(di(3-(cyclopentyl)propyl)phosphino)propan]-,
- [1,3-Bis(di(n-octyl)phosphino)propan]-,
- [1,3-Bis(di(n-nonyl)phosphino)propan]-,
- [1,3-Bis(di(n-decyl)phosphino)propan]-,
- [1,3-Bis(di(n-dodecyl)phosphino)propan]-,
- 40 [1,3-Bis(di(n-tetradecyl)phosphino)propan]-,
- [1,3-Bis(di(3-(cyclohexyl)propyl)phosphino)propan]- oder
- [1,3-Bis(di(n-hexadecyl)phosphino)propan]-palladium-(II)-acetat.

- Unter den dreiatomig verbrückten Metallkomplexen (I) sind jene
- 45 mit einer verbrückenden Struktureinheit -A-N(R⁵)-B- ebenfalls bevorzugt. Die Substituenten und Indizes in diesen Metall-

13

komplexen (I) nehmen dabei vorteilhafterweise die folgende Bedeutung an:

- M Palladium oder Nickel, insbesondere Palladium,
- 5 E¹, E² Phosphor oder Stickstoff, insbesondere Phosphor,
- R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes C₁- bis C₂₀-Alkyl, häufig C₁- bis C₁₀-Alkyl und oft C₁- bis C₅-Alkyl, wobei Alkyl beispielsweise für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, n-, i- oder neo-Pentyl, -Hexyl, -Heptyl, -Octyl, -Nonyl, -Decyl, -Undecyl, -Dodecyl, -Tridecyl oder -Tetradecyl steht,
- 10 substituiertes und unsubstituiertes C₃- bis C₆-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclohexyl oder 1-Methylcyclohexyl, insbesondere Cyclohexyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, wie Phenyl oder Naphthyl, insbesondere Phenyl, mit funktionellen Gruppen auf der Basis der nichtmetallischen Elemente der Gruppen IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems substituiertes C₆- bis C₁₀-Aryl, wie lineares oder verzweigtes C₁- bis C₆-Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, i-Propyl, t-Butyl, partiell oder perhalogeniertes C₁- bis C₆-Alkyl, beispielsweise Trifluormethyl oder 2,2,2-Trifluorethyl, Triorganosilyl, wie Trimethylsilyl, Triethylsilyl oder t-Butyldiphenylsilyl, Amino, 15 beispielsweise Dimethylamino, Diethylamino oder Di-i-propylamino, Alkoxy, beispielsweise Methoxy, Ethoxy oder t-Butoxy, oder Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, Aralkyl mit 1 bis 3 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, beispielsweise Benzyl, oder Heteroaryl, wie Pyridyl,
- 20 L¹, L² Acetonitril, Benzonitril, Aceton, Acetylaceton, Diethylether, Tetrahydrofuran, Acetat, Trifluoracetat oder Benzoat, sowie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Phenyl oder Benzyl,
- 35 X p-Toluolsulfonat, Methylsulfonat, Trifluormethansulfonat, Perchlorat, Acetat, Trifluoracetat, Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Hexafluorophosphat, Tetrakis(pentafluorophenyl)borat, Tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borat,
- 40 A, B -(CR^b₂)_r- mit r' gleich 1 oder 2, insbesondere 1, und R^b wie unter Formel II beschrieben, insbesondere Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
- 45

14

p 0, 1, 2, 3 oder 4,

m, n 0, 1, 2, 3 oder 4,

5 wobei $p = m \times n$.

Die bevorzugten Reste R^5 entsprechen den bereits weiter oben genannten.

10 Beispiele hierfür sind

[N,N-Bis(di(2-methoxyphenyl)phosphinomethyl)phenylamin]-
palladium(II)-acetat, [N,N-Bis(diphenylphosphinomethyl)t-butyla-
min]-palladium(II)-acetat, [N,N-Bis(di(2-methoxy)phenylphosphino-
15 methyl)t-butylamin]-palladium(II)-acetat.

Weitere Beispiele für besonders bevorzugte Metallkomplexe (I)
sind

- 20 Bis(Acetonitril) [N,N-Bis(diphenylphosphinomethyl)phenylamin]-,
Bis(Acetonitril) [N,N-Bis(di(2-methoxyphenyl)phosphinomethyl)phenylamin]-,
Bis(Acetonitril) [N,N-Bis(diphenylphosphinomethyl)t-butylamin]-,
Bis(Acetonitril) [N,N-Bis(di(2-methoxy)phenylphosphinomethyl)t-butylamin]-,
25 Bis(Acetonitril) [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]-,
Bis(Acetonitril) [1,3-Bis(di(2-methoxyphenyl)phosphino)propan]-,
Bis(Acetonitril) [1,3-Bis(dimethylphosphino)propan]-,
Bis(Acetonitril) [1,3-Bis(diethylphosphino)propan]-,
30 Bis(Acetonitril) [1,3-Bis(di(n-propyl)phosphino)propan]-,
Bis(Acetonitril) [1,3-Bis(di(iso-propyl)phosphino)propan]-,
Bis(Acetonitril) [1,3-Bis(di(n-butyl)phosphino)propan]-,
Bis(Acetonitril) [1,3-Bis(di(n-pentyl)phosphino)propan]-,
Bis(Acetonitril) [1,3-Bis(di(n-hexyl)phosphino)propan]-,
35 Bis(Acetonitril) [1,3-Bis(di(iso-hexyl)phosphino)propan]-,
Bis(Acetonitril) [1,3-Bis(di(neo-hexyl)phosphino)propan]-,
Bis(Acetonitril) [1,3-Bis(di(n-heptyl)phosphino)propan]-,
Bis(Acetonitril) [1,3-Bis(di(3-(cyclopentyl)propyl)phosphino)propan]-,
40 Bis(Acetonitril) [1,3-Bis(di(n-octyl)phosphino)propan]-,
Bis(Acetonitril) [1,3-Bis(di(n-nonyl)phosphino)propan]-,
Bis(Acetonitril) [1,3-Bis(di(n-decyl)phosphino)propan]-,
Bis(Acetonitril) [1,3-Bis(di(n-dodecyl)phosphino)propan]-,
Bis(Acetonitril) [1,3-Bis(di(n-tetradecyl)phosphino)propan]-,
45 Bis(Acetonitril) [1,3-Bis(di(3-(cyclohexyl)propyl)phosphino)propan]- oder

15

Bis(Acetonitril) [1,3-Bis(di(n-hexadecyl)phosphino)propan]-palladium-(II)-bis(tetrafluoroborat) und die entsprechenden -bis(perchlorate), -bis(tetraphenylborate) oder -bis(tetrakis(tris(2,4,6-trifluormethyl)phenyl)borate) sowie die
5 entsprechenden Komplexe, in denen die Bis(Acetonitril)-Einheit durch eine Bis(Tetrahydrofuran)- oder eine Bis(Aqua)-Einheit ersetzt ist.

In einem bevorzugten Verfahren werden die vorgenannten Metall-
10 komplexe a1) in Gegenwart von Säuren a2), welche man auch als sogenannte Aktivatoren bezeichnet, eingesetzt.

Als Aktivatorverbindungen kommen sowohl mineralische Protonensäuren als auch Lewis-Säuren in Frage. Geeignet als Protonen-
15 säuren sind zum Beispiel Schwefelsäure, Salpetersäure, Borsäure, Tetrafluorborsäure, Perchlorsäure, p-Toluolsulfonsäure, Trifluoressigsäure, Trifluormethansulfonsäure oder Methansulfonsäure. Bevorzugt wird auf p-Toluolsulfonsäure und Tetrafluorborsäure zurückgegriffen. Als Lewis-Säuren kommen beispielsweise Borver-
20 bindungen, wie Triphenylboran, Tris(pentafluorphenyl)boran, Tris(p-chlorphenyl)boran oder Tris(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)boran oder Aluminium-, Zink-, Antimon- oder Titanverbindungen mit lewissaurem Charakter in Frage. Es können auch Mischungen von Protonensäuren bzw. Lewis-Säuren sowie Protonen-
25 und Lewis-Säuren im Gemisch eingesetzt werden.

Das molare Verhältnis von optional eingesetzter Säure a2) zu Metallkomplex a1), bezogen auf die Menge an Metall M, liegt im
allgemeinen im Bereich von 60:1 bis 1:1, häufig von 25:1 bis 2:1
30 und oft von 12:1 bis 3:1.

In einem ebenfalls bevorzugten Verfahren werden die vorgenannten Metallkomplexe a1) gemeinsam mit den Säuren a2) in Gegenwart von organischen Hydroxyverbindung a3) eingesetzt.

35 Geeignete organische Hydroxyverbindungen a3) sind alle niedermolekularen organischen Stoffe ($M_w \leq 500$), die eine oder mehrere Hydroxylgruppen besitzen. Bevorzugt sind niedere Alkohole mit 1 bis 6 C-Atomen, wie Methanol, Ethanol, n-oder i-Propanol, n-Butanol, s-Butanol oder t-Butanol. Außerdem können aromatische
40 Hydroxyverbindungen, wie z.B. Phenol, eingesetzt werden. Ebenfalls geeignet sind z.B. Zucker, wie Fructose, Glucose oder Lactose. Weiterhin geeignet sind Polyalkohole, wie Ethylenglykol, Glycerin oder auch Polyvinylalkohol. Selbstverständlich können
45 auch Mischungen mehrerer Hydroxyverbindungen a3) eingesetzt werden.

16

Das molare Verhältnis von optional eingesetzter Hydroxyverbindung a3) zu Metallkomplex a1), bezogen auf die Menge an Metall M, liegt im allgemeinen im Bereich von 0 bis 100000, oft von 500 bis 50000 und häufig von 1000 bis 10000.

5

Generell können die Metalle M in den Komplexen a1) formal ungeladen, formal einfach positiv oder vorzugsweise formal zweifach positiv geladen vorliegen.

- 10 Geeignete formal geladene anionische Liganden L¹, L² sind Hydrid, Sulfate, Phosphate oder Nitrate. Des weiteren sind geeignet Carboxylate oder Salze organischer Sulfonsäuren wie Methylsulfonat, Trifluormethylsulfonat oder p-Toluolsulfonat. Unter den Salzen organischer Sulfonsäuren ist p-Toluolsulfonat bevorzugt.
- 15 Als formal geladene Liganden L¹, L² sind Carboxylate, bevorzugt C₁- bis C₂₀-Carboxylate und insbesondere C₁- bis C₇-Carboxylate, also z.B. Acetat, Trifluoracetat, Propionat, Oxalat, Citrat oder Benzoat bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Acetat.
- 20 Geeignete formal geladene organische Liganden L¹, L² sind auch C₁- bis C₂₀-aliphatische Reste, C₃- bis C₁₄-cycloaliphatische Reste, C₇- bis C₂₀-Arylalkylreste mit C₆- bis C₁₄-Arylresten und C₁- bis C₆-Alkylresten sowie C₆- bis C₁₄-aromatische Reste, beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, t-Butyl, n-, i-Pentyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl und aliphatisch oder aromatisch substituierte Phenylreste.

- Als formal ungeladene Liganden L¹, L² sind generell Lewisbasen geeignet, also Verbindungen mit mindestens einem freien Elektronenpaar. Besonders gut geeignet sind Lewisbasen deren freies Elektronenpaar oder deren freie Elektronenpaare sich an einem Stickstoff- oder Sauerstoffatom befinden, also beispielsweise Nitrile, R-CN, Ketone, Ether, Alkohole oder Wasser. Vorzugsweise verwendet man C₁- bis C₁₀-Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Benzonitril
- 35 oder C₂- bis C₁₀-Ketone wie Aceton, Acetylaceton oder aber C₂- bis C₁₀-Ether, wie Dimethylether, Diethylether, Tetrahydrofuran. Insbesondere verwendet man Acetonitril, Tetrahydrofuran oder Wasser.

- Grundsätzlich können die Liganden L¹ und L² in jeder beliebigen
- 40 Ligandkombination vorliegen, d.h. die Metallkomplexe (I) oder (III) bzw. der Rest gemäß Formel (II) können zum Beispiel einen Nitrat- und einen Acetatrest, einen p-Toluolsulfonat- und einen Acetatrest oder einen Nitrat- und einen formal geladenen organischen Liganden wie Methyl enthalten. Bevorzugt liegen in den
- 45 Metallkomplexen L¹ und L² als identische Liganden vor.

- Je nach formaler Ladung des das Metall M enthaltenden Komplex-fragments enthalten die Metallkomplexe Anionen X. Ist das M-enthaltende Komplexfragment jedoch formal ungeladen, so enthält der erfindungsgemäße Komplex gemäß Formel (I) oder (III) kein Anion
- 5 X. Vorteilhafterweise werden Anionen X eingesetzt, die möglichst wenig nucleophil sind, d.h. eine möglichst geringe Tendenz haben, mit dem Zentralmetall M eine starke Wechselwirkung, ob ionisch, koordinativ oder kovalent, einzugehen.
- 10 Geeignete Anionen X sind beispielsweise Perchlorat, Sulfat, Phosphat, Nitrat und Carboxylate, wie beispielsweise Acetat, Trifluoracetat, Trichloracetat, Propionat, Oxalat, Citrat, Benzoat, sowie konjugierte Anionen von Organosulfonsäuren wie zum Beispiel Methylsulfonat, Trifluormethylsulfonat und p-Toluolsulfonat, wei-
- 15 terhin Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Tetrakis(pentafluorophenyl)borat, Tetrakis(bis(3,5-trifluormethyl)phenyl)borat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroarsenat oder Hexafluoroantimonat. Vorzugsweise verwendet man Perchlorat, Trifluoracetat, Sulfonate wie Methylsulfonat, Trifluormethylsulfonat, p-Toluolsulfonat,
- 20 Tetrafluoroborat oder Hexafluorophosphat und insbesondere Trifluormethylsulfonat, Trifluoracetat, Perchlorat oder p-Toluolsulfonat.

- Als olefinisch ungesättigte Verbindungen kommen erfindungsgemäß
- 25 sowohl reine Kohlenwasserstoffverbindungen als auch heteroatomhaltige α -Olefine, wie (Meth)acrylsäureester oder -amide sowie Homoallyl- oder Allylalkohole, -ether oder -halogenide in Betracht. Unter den reinen Kohlenwasserstoffen sind C_2 - bis C_{20} -1-Alkene geeignet. Unter diesen sind die niedermolekularen
- 30 Olefine, z.B. Ethen oder α -Olefine mit 3 bis 20 C-Atomen, wie Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen hervorzuheben. Selbstverständlich können auch cyclische Olefine, z.B. Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, aromatische Olefinverbindungen, wie Styrol oder α -Methylstyrol oder Vinylester, wie Vinyl-
- 35 acetat eingesetzt werden. Besonders geeignet sind jedoch die C_2 - bis C_{20} -1-Alkene. Unter diesen sind Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen oder 1-Octen sowie 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen, 1-Hexadecen und 1-Octadecen sowie diese enthaltende Olefinfraktionen eines Crackers hervorzuheben. Selbstverständlich
- 40 ist es erfindungsgemäß möglich, vorgenannte olefinisch ungesättigte Verbindungen einzeln oder im Gemisch einzusetzen.

- Darüber hinaus ist es auch möglich, die vorgenannten olefinisch ungesättigten Verbindungen im Gemisch mit solchen Verbindungen
- 45 einzusetzen, welche das Strukturelement der allgemeinen Formel (IV)

$-\text{CH}=\text{CH}-\text{Q}-\text{Pol}_\pi$ (IV),

aufweisen.

- 5 Dabei ist Q eine unpolare organische Gruppe ausgewählt aus der Gruppe umfassend lineares oder verzweigtes C_1 - bis C_{20} -Alkyl, oft C_2 - bis C_{18} -Alkyl und häufig C_3 - bis C_{14} -Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, n-, i- oder neo-Pentyl, -Hexyl, -Heptyl, -Octyl, -Nonyl, -Decyl, -Undecyl, 10 -Dodecyl, -Tridecyl oder -Tetradecyl, C_3 - bis C_{14} -Cycloalkyl, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, C_6 - bis C_{14} -Aryl, beispielsweise Phenyl, Naphthyl oder Phenanthryl sowie Alkylaryl mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkylteil und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil, beispielsweise Benzyl.
- 15 An die unpolare Gruppe Q sind π polare Gruppen Pol gebunden. Dabei ist π eine ganze Zahl ungleich 0. Bevorzugt ist π 1, 2, 3 oder 4. Selbstverständlich kann π auch ein höherer Zahlenwert sein.
- 20 Pol ist ein polarer Rest, welcher ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Carboxyl ($-\text{CO}_2\text{H}$), Sulfonyl ($-\text{SO}_3\text{H}$), Sulfat ($-\text{OSO}_3\text{H}$), Phosphonyl ($-\text{PO}_3\text{H}$), Phosphat ($-\text{OPO}_3\text{H}_2$) sowie deren Alkalimetallsalze, insbesondere Natriumsalze oder Kaliumsalze, Erdalkalimetallsalze, beispielsweise Magnesium- oder Calciumsalze und/oder 25 Ammoniumsalze.

- Von Pol ebenfalls umfasst sind die durch Protonierung oder Alkylierung zugänglichen Alkanolammonium-, Pyridinium-, Imidazolinium-, Oxazolinium-, Morpholinium-, Thiazolinium-, Chinolinium-, Isochinolinium-, Tropylium-, Sulfonium-, Guanidinium- und 30 Phosphoniumverbindungen sowie insbesondere Ammoniumverbindungen der allgemeinen Formel (V)

$-\text{N}^{\oplus}\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8$ (V).

- 35 Hierbei steht R^6 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff und lineares oder verzweigtes C_1 - bis C_{20} -Alkyl, häufig C_1 - bis C_{10} -Alkyl und oft C_1 - bis C_5 -Alkyl, wobei Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, n-, i- oder 40 neo-Pentyl, -Hexyl, -Heptyl, -Octyl, -Nonyl, -Decyl, -Undecyl, -Dodecyl, -Tridecyl oder -Tetradecyl ist. Die korrespondierenden Anionen der vorgenannten Verbindungen sind nicht-nucleophile Anionen, wie beispielsweise Perchlorat, Sulfat, Phosphat, Nitrat und Carboxylate, wie Acetat, Trifluoracetat, Trichloracetat, 45 Propionat, Oxalat, Citrat, Benzoat, sowie konjugierte Anionen von Organosulfonsäuren, wie zum Beispiel Methylsulfonat, Trifluormethylsulfonat und para-Toluolsulfonat, weiterhin Tetrafluoro-

19

borat, Tetraphenylborat, Tetrakis(pentafluorophenyl)borat, Tetra-
kis[bis(3,5-trifluormethyl)phenyl]borat, Hexafluorophosphat, He-
xafluoroarsenat oder Hexafluoroantimonat.

5 Der polare Rest Pol kann aber auch eine Gruppe der allgemeinen
Formel (VI), (VII) oder (VIII)

- (EO)_k-(PO)₁-R⁹ (VI),

10 - (PO)₁-(EO)_k-R⁹ (VII),

- (EO_k/PO₁)-R⁹ (VIII) sein, wobei

EO für eine -CH₂-CH₂-O-Gruppe,

15

PO für eine -CH₂-CH(CH₃)-O- oder eine -CH(CH₃)-CH₂-O-Gruppe steht
und k und l für Zahlenwerte von 0 bis 50, häufig von 0 bis 30 und
oft von 0 bis 15 stehen, wobei aber k und l nicht gleichzeitig 0
sind.

20

Weiterhin sollen in

-- Formel (VI) und (VII) -- (EO)_k ein Block aus k -CH₂-CH₂-O-Gruppen, --
und

25

(PO)₁ ein Block aus l -CH₂-CH(CH₃)-O- oder
-CH(CH₃)-CH₂-O-Gruppen, und

Formel (VIII): (EO_k/PO₁) ein Gemisch aus k -CH₂-CH₂-O-Grup-
pen und

30

l -CH₂-CH(CH₃)-O- oder -CH(CH₃)-CH₂-O-Gruppen
in statistischer Verteilung

bedeuten.

35

R⁹ steht für Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C₁- bis
C₂₀-Alkyl, oft C₁- bis C₁₀-Alkyl und häufig C₁- bis C₆-Alkyl oder
-SO₃H sowie dessen entsprechendes Alkalimetall-, Erdalkalimetall-
und/oder Ammoniumsalz. Hierbei steht Alkyl beispielsweise für

40

Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, n-, i- oder
neo-Pentyl, -Hexyl, -Heptyl, -Octyl, -Nonyl, -Decyl, -Undecyl,
-Dodecyl, -Tridecyl oder -Tetradecyl, Alkalimetall beispielsweise
für Natrium oder Kalium und Erdalkalimetall beispielsweise für
Calcium oder Magnesium.

45

20

Als das Strukturelement der allgemeinen Formel (IV) enthaltende Verbindungen werden erfindungsgemäß insbesondere α -Olefine der allgemeinen Formel (IX)

5 $H_2C=CH-Q-Pol_{\pi}$ (IX),

verwendet, worin Q, Pol und π die voran angegebenen Bedeutungen haben.

10 Bevorzugte Olefine (IX) sind 10-Undecensäure, 3-Butensäure, 4-Pentensäure, 5-Hexensäure sowie Styrol-4-sulfonsäure.

Der Mengenanteil der das Strukturelement der allgemeinen Formel (IV) enthaltenden olefinisch ungesättigten Verbindung(en) im zu
15 polymerisierenden Monomergemisch, bestehend aus wenigstens einer das Strukturelement der allgemeinen Formel (IV) enthaltenden olefinisch ungesättigten Verbindung und wenigstens einer der voran genannten olefinisch ungesättigten Verbindung beträgt 0 bis 100 Gew.-%, häufig 0,5 bis 80 Gew.-% und oft 1,0 bis
20 60 Gew.-% oder 2,0 bis 40 Gew.-%.

Als olefinisch ungesättigte Verbindungen werden erfindungsgemäß insbesondere Ethen, Propen, 1-Buten, i -Buten, 1-Penten, Cyclopenten, 1-Hexen, Cyclohexen, 1-Octen und/oder Norbornen oder
25 diese im Gemisch mit 10-Undecensäure, 3-Butensäure, 4-Pentensäure, 5-Hexensäure und/oder Styrol-4-sulfonsäure eingesetzt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Dispergiermittel b) können Emulgatoren oder Schutzkolloide sein.

30 Geeignete Schutzkolloide sind beispielsweise Polyvinylalkohole, Polyalkylenglykole, Alkalimetallsalze von Polyacrylsäuren und Polymethacrylsäuren, Gelatinederivate oder Acrylsäure, Methacrylsäure; Maleinsäureanhydrid, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und/oder 4-Styrolsulfonsäure enthaltende Copolymerisate und
35 deren Alkalimetallsalze aber auch N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylcarbazol, 1-Vinylimidazol, 2-Vinylimidazol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, Acrylamid, Methacrylamid, amingruppentragende Acrylate, Methacrylate, Acrylamide und/oder Methacrylamide enthaltende Homo- und Copolymerisate. Eine ausführliche Beschreibung weiterer geeigneter Schutzkolloide findet sich
40 in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420.

45

21

Selbstverständlich können auch Gemische aus Schutzkolloiden und/oder Emulgatoren eingesetzt werden. Häufig werden als Dispergiermittel ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren relative Molekulargewichte im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 1000 liegen. Sie können sowohl anionischer, kationischer oder nichtionischer Natur sein. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Im allgemeinen sind anionische Emulgatoren untereinander und mit nichtionischen Emulgatoren verträglich. Desgleichen gilt auch für kationische Emulgatoren, während anionische und kationische Emulgatoren meistens nicht miteinander verträglich sind. Eine Übersicht geeigneter Emulgatoren findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 192 bis 208.

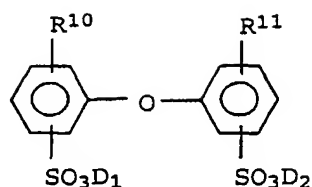
Erfindungsgemäß werden als Dispergiermittel b) insbesondere anionische, kationische und/oder nichtionische Emulgatoren eingesetzt.

Gebräuchliche nichtionische Emulgatoren sind z.B. ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄ bis C₁₂) sowie ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 80; Alkylrest: C₈ bis C₃₆). Beispiele hierfür sind die Lutensol® A-Marken (C₁₂C₁₄-Fettalkoholethoxylate, EO-Grad: 3 bis 8), Lutensol® AO-Marken (C₁₃C₁₅-Oxoalkoholethoxylate, EO-Grad: 3 bis 30), Lutensol® AT-Marken (C₁₆C₁₈-Fettalkoholethoxylate, EO-Grad: 11 bis 80), Lutensol® ON-Marken (C₁₀-Oxoalkoholethoxylate, EO-Grad: 3 bis 11) und die Lutensol® TO-Marken (C₁₃-Oxoalkoholethoxylate, EO-Grad: 3 bis 20) der Fa. BASF AG.

Übliche anionische Emulgatoren sind z.B. Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈ bis C₁₂), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C₁₂ bis C₁₈) und ethoxylierter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄ bis C₁₂), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂ bis C₁₈) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉ bis C₁₈).

Als weitere anionische Emulgatoren haben sich ferner Verbindungen der allgemeinen Formel (X)

22



(X),

5

worin R^{10} und R^{11} H-Atome oder C_4 - bis C_{24} -Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig H-Atome sind, und D^1 und D^2 Alkalimetallionen und/

10 oder Ammoniumionen sein können, erwiesen. In der allgemeinen Formel (X) bedeuten R^{10} und R^{11} bevorzugt lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen, insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen oder Wasserstoff, wobei R^{10} und R^{11} nicht beide gleichzeitig H-Atome sind. D^1 und D^2 sind bevorzugt Natrium, Kalium oder

15 Ammonium, wobei Natrium besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen (X), in denen D^1 und D^2 Natrium, R^{10} ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und R^{11} ein H-Atom oder R^{10} ist. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes auf-

20 weisen, wie beispielsweise Dowfax® 2A1 (Marke der Dow Chemical Company). Die Verbindungen (X) sind allgemein bekannt, z.B. aus US-A 4 269 749, und im Handel erhältlich.

Geeignete kationenaktive Emulgatoren sind in der Regel einen C_6 -

25 bis C_{18} -Alkyl-, -Alkylaryl- oder heterocyclischen Rest aufweisende primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre Ammoniumsalze, Alkanolammoniumsalze, Pyridiniumsalze, Imidazoliniumsalze, Oxazoliniumsalze, Morpholiniumsalze, Thiazoliniumsalze sowie Salze von Aminoxiden, Chinoliniumsalze, Isochinoliniumsalze, Tropyliumsalze,

30 Sulfoniumsalze und Phosphoniumsalze. Beispielhaft genannt seien Dodecylammoniumacetat oder das entsprechende Sulfat, die Sulfate oder Acetate der verschiedenen 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylparaffinsäureester, N-Cetylpyridiniumsulfat, N-Laurylpyridiniumsulfat sowie N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumsulfat, N-Dode-

35 cyl-N,N,N-trimethylammoniumsulfat, N-Octyl-N,N,N-trimethylammoniumsulfat, N,N-Distearyl-N,N-dimethylammoniumsulfat sowie das Gemini-Tensid N,N'-(Lauryldimethyl)ethylendiamindisulfat, ethoxyliertes Talgfettalkyl-N-methylammoniumsulfat und ethoxyliertes Oleylamin (beispielsweise Uniperol® AC der Fa. BASF AG, ca. 12

40 Ethylenoxideinheiten). Zahlreiche weitere Beispiele finden sich in H. Stache, Tensid-Taschenbuch, Carl-Hanser-Verlag, München, Wien, 1981 und in McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989. Wesentlich ist, dass die anionischen Gegengruppen möglichst gering nucleophil sind, wie

45 beispielsweise Perchlorat, Sulfat, Phosphat, Nitrat und Carboxylate, wie beispielsweise Acetat, Trifluoracetat, Trichloracetat, Propionat, Oxalat, Citrat, Benzoat, sowie konjugierte An-

23

ionen von Organosulfonsäuren, wie zum Beispiel Methylsulfonat, Trifluormethylsulfonat und para-Toluolsulfonat, weiterhin Tetrafluorborat, Tetraphenylborat, Tetrakis(pentafluorophenyl)borat, Tetrakis[bis(3,5-trifluormethyl)phenyl]borat, Hexafluorophosphat, 5 Hexafluoroarsenat oder Hexafluoroantimonat.

Die als Dispergiermittel b) bevorzugt eingesetzten Emulgatoren werden vorteilhaft in einer Gesamtmenge von 0,005 bis 10 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,01 bis 7 Gew.-Teilen, insbesondere 0,1 bis 10 5 Gew.-Teilen, jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile der olefinisch ungesättigten Verbindungen, eingesetzt. Dabei wird die Emulgatormenge häufig so gewählt, dass innerhalb der wässrigen Phase die kritische Micellbildungskonzentration der verwendeten Emulgatoren im wesentlichen nicht überschritten wird.

15

Die Gesamtmenge der als Dispergiermittel b) zusätzlich oder stattdessen eingesetzten Schutzkolloide beträgt oft 0,1 bis 10 Gew.-Teile und häufig 0,2 bis 7 Gew.-Teile, jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile der olefinisch ungesättigten Verbindungen.

20

Erfindungsgemäß können optional auch gering in Wasser lösliche organische Lösemittel c) eingesetzt werden. Geeignete Lösemittel c) sind flüssige aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 30 C-Atomen, wie beispielsweise n-Pentan und Isomere, 25 Cyclopentan, n-Hexan und Isomere, Cyclohexan, n-Heptan und Isomere, n-Octan und Isomere, n-Nonan und Isomere, n-Decan und Isomere, n-Dodecan und Isomere, n-Tetradecan und Isomere, n-Hexadecan und Isomere, n-Octadecan und Isomere, Eicosan, Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Cumol, o-, m- oder p-Xylol, Mesitylen, sowie 30 allgemein Kohlenwasserstoffgemische im Siedebereich von 30 bis 250 °C. Ebenfalls einsetzbar sind Hydroxyverbindungen, wie gesättigte und ungesättigte Fettalkohole mit 10 bis 32 C-Atomen, beispielsweise n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol und deren Isomeren oder Cetylalkohol, Cerylalkohol oder Myricylalkohol (Gemisch aus C₃₀- und C₃₁-Alkoholen) Ester, wie beispielsweise 35 Fettsäureester mit 10 bis 32 C-Atomen im Säureteil und 1 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil oder Ester aus Carbonsäuren und Fettalkoholen mit 1 bis 10 C-Atomen im Carbonsäureteil und 10 bis 32 C-Atomen im Alkoholteil. Selbstverständlich ist es auch möglich, Gemische vorgenannter Lösemittel einzusetzen. 40

Die Lösemittelgesamtmenge beträgt bis zu 15 Gew.-Teilen, bevorzugt 0,001 bis 10 Gew.-Teilen und insbesondere bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-Teilen, jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile Wasser.

45

Vorteilhaft ist es, wenn die Löslichkeit des Lösemittels c) oder des Lösemittelgemisches unter Reaktionsbedingungen im wässrigen Reaktionsmedium möglichst ≤ 50 Gew.-%, ≤ 40 Gew.-%, ≤ 30 Gew.-%, ≤ 20 Gew.-% oder ≤ 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösemittelmenge, ist.

Lösemittel c) werden insbesondere dann eingesetzt, wenn die olefinisch ungesättigten Verbindungen unter Reaktionsbedingungen (Druck/Temperatur) gasförmig sind, wie dies beispielsweise bei Ethen, Propen, 1-Buten und/oder i-Buten der Fall ist.

Erfindungswesentlich ist, dass die Gesamtmenge der Metallkomplexe a1) einschließlich der gegebenenfalls mitverwendeten Säuren a2) und organischen Hydroxyverbindungen a3) in einer Teil- oder der Gesamtmenge der olefinisch ungesättigten Verbindungen und/oder der gering in Wasser löslichen organischen Lösemitteln c) gelöst wird. Anschließend wird die Teil- oder die Gesamtmenge der olefinisch ungesättigten Verbindungen und/oder der gering in Wasser löslichen organischen Lösemittel c), welche die Metallkomplexe a1) gelöst enthält, in Anwesenheit von Dispergiermitteln b) im wässrigen Medium als disperse Phase mit einem mittleren Tröpfchendurchmesser ≤ 1000 nm dispergiert und bei Reaktionstemperatur Kohlenmonoxid sowie die gegebenenfalls verbliebenen Restmengen der olefinisch ungesättigten Verbindungen und/oder der gering in Wasser löslichen organischen Lösemitteln c) kontinuierlich oder diskontinuierlich zugegeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in der Regel so durchgeführt, dass man in einem ersten Schritt die Gesamtmenge der Metallkomplexe a1) sowie der optional verwendeten Säuren a2) und der organischen Hydroxyverbindungen a3) in einer Teil- oder der Gesamtmenge der olefinisch ungesättigten Verbindungen und/oder der gering in Wasser löslichen organischen Lösemitteln c) löst. Anschließend wird diese Lösung gemeinsam mit den Dispergiermitteln b) in wässrigem Medium unter Ausbildung von Öl-in-Wasser-Dispersionen mit einem mittleren Tröpfchendurchmesser > 1000 nm, den sogenannten Makroemulsionen, dispergiert. Danach überführt man diese Makroemulsionen mit bekannten Maßnahmen in Öl-in-Wasser-Emulsionen mit einem mittleren Tröpfchendurchmesser ≤ 1000 nm, den sogenannten Miniemulsionen und versetzt diese bei Reaktionstemperatur mit Kohlenmonoxid sowie der gegebenenfalls verbliebenen Rest- oder Gesamtmenge der olefinisch ungesättigten Verbindungen und/oder der gering in Wasser löslichen organischen Lösemitteln c).

45

Die mittlere Größe der Tröpfchen der dispersen Phase der erfindungsgemäß zu verwendenden wässrigen Öl-in-Wasser-Emulsionen

25

- lässt sich nach dem Prinzip der quasielastischen dynamischen Lichtstreuung bestimmen (der sogenannte z-mittlere Tröpfchendurchmesser d_z der unimodalen Analyse der Autokorrelationsfunktion). In den Beispielen dieser Schrift wurde dazu ein Coulter N4
- 5 Plus Particle Analyser der Fa. Coulter Scientific Instruments verwendet (1 bar, 25 °C). Die Messungen wurden an verdünnten wässrigen Miniemulsionen vorgenommen, deren Gehalt an nicht wässrigen Bestandteilen 0,01 Gew.-% betrug. Die Verdünnung wurde dabei
- 10 Emulsion enthaltenen olefinisch ungesättigten Verbindungen und/oder gering in Wasser löslichen organischen Lösemitteln c) gesättigt worden war. Letztere Maßnahme soll verhindern, dass mit der Verdünnung eine Änderung der Tröpfchendurchmesser einhergeht.
- 15 Erfindungsgemäß sind die solchermaßen für die sogenannten Miniemulsionen ermittelten Werte für d_z normalerweise ≤ 700 nm, häufig ≤ 500 nm. Günstig ist erfindungsgemäß der d_z -Bereich von 100 nm bis 400 nm bzw. von 100 nm bis 300 nm. Im Normalfall beträgt d_z der erfindungsgemäß einzusetzenden wässrigen Miniemulsion ≥ 40 nm.
- 20 Die allgemeine Herstellung von wässrigen Miniemulsionen aus wässrigen Makroemulsionen ist dem Fachmann bekannt (vgl. P.L. Tang, E.D. Sudol, C.A. Silebi und M.S. El-Aasser in Journal of Applied Polymer Science, Vol. 43, S. 1059 bis 1066 [1991]).
- 25 Zu diesem Zweck können beispielsweise Hochdruckhomogenisatoren angewendet werden. Die Feinverteilung der Komponenten wird in diesen Maschinen durch einen hohen lokalen Energieeintrag erzielt. Zwei Varianten haben sich diesbezüglich besonders bewährt.
- 30 Bei der ersten Variante wird die wässrige Makroemulsion über eine Kolbenpumpe auf über 1000 bar verdichtet und anschließend durch einen engen Spalt entspannt. Die Wirkung beruht hier auf einem Zusammenspiel von hohen Scher- und Druckgradienten und Kavitation
- 35 im Spalt. Ein Beispiel für einen Hochdruckhomogenisator, der nach diesem Prinzip funktioniert, ist der Niro-Soavi Hochdruckhomogenisator Typ NS1001L Panda.
- Bei der zweiten Variante wird die verdichtete wässrige Makro-
- 40 emulsion über zwei gegeneinander gerichtete Düsen in eine Mischkammer entspannt. Die Feinverteilungswirkung ist hier vor allem von den hydrodynamischen Verhältnissen in der Mischkammer abhängig. Ein Beispiel für diesen Homogenisatortyp ist der Microfluidizer Typ M 120 E der Microfluidics Corp. In diesem Hochdruck-
- 45 homogenisator wird die wässrige Makroemulsion mittels einer pneumatisch betriebenen Kolbenpumpe auf Drücke von bis zu 1200 atm komprimiert und über eine sogenannte "interaction chamber" ent-

- spannt. In der "interaction chamber" wird der Emulsionsstrahl in einem Mikrokanalsystem in zwei Strahlen aufgeteilt, die unter einem Winkel von 180° aufeinandergeführt werden. Ein weiteres Beispiel für einen nach dieser Homogenisierungsart arbeitenden
- 5 Homogenisator ist der Nanojet Typ Expo der Nanojet Engineering GmbH. Allerdings sind beim Nanojet anstatt eines festen Kanalsystems zwei Homogenisierventile eingebaut, die mechanisch verstellt werden können.
- 10 Neben den zuvor erläuterten Prinzipien kann die Homogenisierung aber z.B. auch durch Anwendung von Ultraschall (z.B. Branson Sonifier II 450) erfolgen. Die Feinverteilung beruht hier auf Kavitationsmechanismen. Für die Homogenisierung mittels Ultraschall sind grundsätzlich auch die in der GB-A 22 50 930 und der US-A
- 15 5,108,654 beschriebenen Vorrichtungen geeignet. Die Qualität der im Schallfeld erzeugten wässrigen Miniemulsion hängt dabei nicht nur von der eingebrachten Schallleistung, sondern auch noch von anderen Faktoren, wie z. B. der Intensitätsverteilung des Ultraschalls in der Mischkammer, der Verweilzeit, der Temperatur und
- 20 den physikalischen Eigenschaften der zu emulgierenden Stoffe, beispielsweise von der Zähigkeit, der Grenzflächenspannung und dem Dampfdruck ab. Die resultierende Tröpfchengröße hängt dabei u.a. von der Konzentration des Emulgators sowie von der bei der Homogenisierung eingetragenen Energie ab und ist daher z.B. durch
- 25 entsprechende Veränderung des Homogenisierungsdrucks bzw. der entsprechenden Ultraschallenergie gezielt einstellbar.

- Für die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten wässrigen Miniemulsion aus konventionellen Makroemulsionen mittels Ultra-
- 30 schall hat sich insbesondere die in der älteren deutschen Patentanmeldung DE 197 56 874 beschriebene Vorrichtung bewährt. Hierbei handelt es sich um eine Vorrichtung, die einen Reaktionsraum oder einen Durchflussreaktionskanal und wenigstens ein Mittel zum Übertragen von Ultraschallwellen auf den Reaktionsraum bzw. den
- 35 Durchflussreaktionskanal aufweist, wobei das Mittel zum Übertragen von Ultraschallwellen so ausgestaltet ist, dass der gesamte Reaktionsraum, bzw. der Durchflussreaktionskanal in einem Teilabschnitt, gleichmäßig mit Ultraschallwellen bestrahlt werden kann. Zu diesem Zweck ist die Abstrahlfläche des Mittels zum Übertragen
- 40 von Ultraschallwellen so ausgestaltet, dass sie im wesentlichen der Oberfläche des Reaktionsraums entspricht bzw., wenn der Reaktionsraum ein Teilabschnitt eines Durchfluss-Reaktionskanals ist, sich im wesentlichen über die gesamte Breite des Kanals erstreckt, und dass die zu der Abstrahlfläche im wesentlichen sen-
- 45 krechtliche Tiefe des Reaktionsraums geringer als die maximale Wirkungstiefe der Ultraschallübertragungsmittel ist.

Unter dem Begriff "Tiefe des Reaktionsraums" versteht man hier im wesentlichen den Abstand zwischen der Abstrahlfläche des Ultraschallübertragungsmittels und dem Boden des Reaktionsraums.

- 5 Bevorzugt werden Reaktionsraumtiefen bis zu 100 mm. Vorteilhaft sollte die Tiefe des Reaktionsraums nicht mehr als 70 mm und besonders vorteilhaft nicht mehr als 50 mm betragen. Die Reaktionsräume können prinzipiell auch eine sehr geringe Tiefe aufweisen, jedoch sind im Hinblick auf eine möglichst geringe Verstop-
- 10 fungsgefahr und eine leichte Reinigbarkeit sowie einen hohen Produktdurchsatz Reaktionsraumtiefen bevorzugt, die wesentlich größer als beispielsweise die üblichen Spalthöhen bei Hochdruckhomogenisatoren sind und meist über 10 mm betragen. Die Tiefe des Reaktionsraums ist vorteilhafterweise veränderbar, beispielsweise
- 15 durch unterschiedlich tief in das Gehäuse eintauchenden Ultraschallübertragungsmittel.

- Gemäß einer ersten Ausführungsform dieser Vorrichtung entspricht die Abstrahlfläche des Mittels zum Übertragen von Ultraschall im
- 20 wesentlichen der Oberfläche des Reaktionsraums. Diese Ausführungsform dient zum absatzweisen Herstellen der erfindungsgemäß eingesetzten Miniemulsionen. Mit dieser Vorrichtung kann Ultraschall auf den gesamten Reaktionsraum einwirken. Im Reaktionsraum wird durch den axialen Schallstrahlungsdruck eine turbu-
- 25 lente Strömung erzeugt, die eine intensive Quervermischung bewirkt.

- Gemäß einer zweiten Ausführungsform weist eine derartige Vorrichtung eine Durchflusszelle auf. Dabei ist das Gehäuse als Durch-
- 30 fluss-Reaktionskanal ausgebildet, der einen Zufluss und einen Abfluss aufweist, wobei der Reaktionsraum ein Teilabschnitt des Durchflussreaktionskanals ist. Die Breite des Kanals ist die im wesentlichen senkrecht zur Strömungsrichtung verlaufende Kanalausdehnung. Hierin überdeckt die Abstrahlfläche die gesamte
- 35 Breite des Strömungskanals quer zur Strömungsrichtung. Die zu dieser Breite senkrechte Länge der Abstrahlfläche, das heißt die Länge der Abstrahlfläche in Strömungsrichtung, definiert den Wirkungsbereich des Ultraschalls. Gemäß einer vorteilhaften Varianten dieser ersten Ausführungsform, hat der Durchfluss-Reaktions-
- 40 kanal einen im wesentlichen rechteckigen Querschnitt. Wird in einer Seite des Rechtecks ein ebenfalls rechteckiges Ultraschallübertragungsmittel mit entsprechenden Abmessungen eingebaut, so ist eine besonders wirksame und gleichmäßige Beschallung gewährleistet. Aufgrund der im Ultraschallfeld herrschenden turbulenten
- 45 Strömungsverhältnisse, kann jedoch auch beispielsweise ein rundes Übertragungsmittel ohne Nachteile eingesetzt werden. Außerdem können anstelle eines einzigen Ultraschallübertragungsmittels

mehrere separate Übertragungsmittel angeordnet werden, die in Strömungsrichtung gesehene hintereinander geschaltet sind. Dabei können sowohl die Abstrahlflächen als auch die Tiefe des Reaktionsraums, das heißt der Abstand zwischen der Abstrahlfläche und dem Boden des Durchflusskanals variieren.

Besonders vorteilhaft ist das Mittel zum Übertragen von Ultraschallwellen als Sonotrode ausgebildet, deren der freien Abstrahlfläche abgewandtes Ende mit einem Ultraschallwandler gekoppelt ist. Die Ultraschallwellen können beispielsweise durch Ausnutzung des umgekehrten piezoelektrischen Effekts erzeugt werden. Dabei werden mit Hilfe von Generatoren hochfrequente elektrische Schwingungen (üblicherweise im Bereich von 10 bis 100 kHz, vorzugsweise zwischen 20 und 40 kHz) erzeugt, über einen piezoelektrischen Wandler in mechanische Schwingungen gleicher Frequenz umgewandelt und mit der Sonotrode als Übertragungselement in das zu beschallende Medium eingekoppelt.

Besonders bevorzugt ist die Sonotrode als stabförmiger, axial abstrahlender $\lambda/2$ (bzw. Vielfache von $\lambda/2$)-Längsschwinger ausgebildet. Eine solche Sonotrode kann beispielsweise mittels eines an einem ihrer Schwingungsknoten vorgesehenen Flansches in einer Öffnung des Gehäuses befestigt werden. Damit kann die Durchführung der Sonotrode in das Gehäuse druckdicht ausgebildet werden, so dass die Beschallung auch unter erhöhtem Druck im Reaktionsraum durchgeführt werden kann. Vorzugsweise ist die Schwingungsamplitude der Sonotrode regelbar, das heißt die jeweils eingestellte Schwingungsamplitude wird online überprüft und gegebenenfalls automatisch nachgeregelt. Die Überprüfung der aktuellen Schwingungsamplitude kann beispielsweise durch einen auf der Sonotrode angebrachten piezoelektrischen Wandler oder einen Dehnungsmessstreifen mit nachgeschalteter Auswerteelektronik erfolgen.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausbildung derartiger Vorrichtungen sind im Reaktionsraum Einbauten zur Verbesserung des Durchströmungs- und Durchmischungsverhaltens vorgesehen. Bei diesen Einbauten kann es sich beispielsweise um einfache Ablenkplatten oder unterschiedlichste, poröse Körper handeln.

Im Bedarfsfall kann die Vermischung außerdem durch ein zusätzliches Rührwerk weiter intensiviert werden. Vorteilhafterweise ist der Reaktionsraum temperierbar.

Aus den vorgenannten Ausführungen wird klar, dass erfindungsgemäß nur solche organischen Lösemittel c) oder Lösemittelgemische eingesetzt werden können, deren Löslichkeit im wässrigen Medium unter Reaktionsbedingungen klein genug ist, um mit den angegebe-

nen Mengen Lösemitteltröpfchen ≤ 1000 nm als separate Phase auszubilden. Darüber hinaus muss die Lösefähigkeit der gebildeten Lösemitteltröpfchen groß genug sein, die Metallkomplexe a1), die Säuren a2) und die organischen Hydroxyverbindungen a3) aufzunehmen. Entsprechendes gilt auch für die olefinisch ungesättigten Verbindungen, wenn diese ohne organische Lösemittel c) eingesetzt werden sowie für Gemische aus olefinisch ungesättigten Verbindungen und organischen Lösemitteln c).

- 10 Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahren, ist beispielsweise dergestalt, dass die Gesamtmengen des Metallkomplexes a1) und der gegebenenfalls zugesetzten Säuren a2) und organischen Hydroxyverbindungen a3) in einer Teil- oder der Gesamtmenge der gering in Wasser löslichen organischen Lösemittel
- 15 c) gelöst werden. Anschließend wird diese organische Metallkomplexlösung gemeinsam mit einer Teil- oder der Gesamtmenge der Dispergiermittel b) in Wasser unter Ausbildung einer Makroemulsion dispergiert. Mittels einer der vorgenannten Homogenisier-
einrichtungen wird die Makroemulsion in eine Miniemulsion über-
20 führt. In diese dosiert man bei Reaktionstemperatur und unter ständigem Rühren Kohlenmonoxid, die Gesamtmenge der olefinisch ungesättigten Verbindungen sowie gegebenenfalls die verbliebenen Restmengen an organischen Lösemitteln c) oder Dispergiermitteln b).
- 25 Diese Verfahrensvariante wird insbesondere dann gewählt, wenn die verwendeten olefinisch ungesättigten Verbindungen unter Reaktionsbedingungen gasförmig sind, wie dies beispielsweise bei Ethen, Propen, 1-Buten und/oder i-Buten der Fall ist.

- In einer weiteren Ausführungsform wird die Gesamtmenge des
- 30 Metallkomplexes a1) und der gegebenenfalls zugesetzten Säuren a2) und organischen Hydroxyverbindungen a3) in einer Teil- oder der Gesamtmenge der olefinisch ungesättigten Verbindungen gelöst. Anschließend wird diese organische Metallkomplexlösung gemeinsam mit einer Teil- oder der Gesamtmenge der Dispergiermittel b) in
- 35 Wasser unter Ausbildung einer Makroemulsion dispergiert. Mittels einer der vorgenannten Homogenisiereinrichtungen wird die Makroemulsion in eine Miniemulsion überführt. In diese Miniemulsionen dosiert man bei Reaktionstemperatur und unter ständigem Rühren Kohlenmonoxid, die gegebenenfalls verbliebenen Restmengen an
- 40 olefinisch ungesättigten Verbindungen oder Dispergiermittel b) sowie gegebenenfalls die Gesamtmenge der gering in Wasser löslichen organischen Lösemittel c). Diese Verfahrensvariante wird insbesondere dann gewählt, wenn die verwendeten olefinisch ungesättigten Verbindungen unter Reaktionsbedingungen flüssig
- 45 sind, wie dies beispielsweise bei 1-Penten, Cyclopenten, 1-Hexen,

Cyclohexen, 1-Octen, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen und/oder 1-Hexadecen der Fall ist.

Verfahrenswesentlich ist, dass die Metallkomplexe a1) in wenigstens einer Teilmenge der olefinisch ungesättigten Verbindungen und/oder der gering in Wasser löslichen organischen Lösungsmittel c) gelöst sind und diese Lösung in wässrigem Medium unter Reaktionsbedingungen als separate Phase mit einer mittleren Tröpfchengröße ≤ 1000 nm vorliegt. Die gegebenenfalls verbliebenen Restmengen der olefinisch ungesättigten Verbindungen und/oder der gering in Wasser löslichen organischen Lösungsmittel c) lassen sich dem wässrigen Reaktionsmedium in Substanz, in Lösung oder gemeinsam mit gegebenenfalls verbliebenen Restmengen an Dispergiermittel b) auch in Form einer wässrigen Makroemulsion zugeben. Werden Lösemittel c) verwendet, so wird üblicherweise die Gesamtmenge der Lösemittel zum Lösen der Metallkomplexe a1) eingesetzt und anschließend in wässrigem Medium dispergiert.

Von Bedeutung ist, dass die als separate Phase im wässrigen Medium vorliegenden Flüssigkeitströpfchen ≤ 1000 nm neben den vorgenannten Verbindungen a1), a2), a3) und c) sowie den olefinisch ungesättigten Verbindungen noch weitere Komponenten enthalten können. Hierbei handelt es sich beispielsweise um 1,4-Chinonverbindungen, welche sich positiv auf die Aktivität der Metallkomplexe a1) sowie deren Standzeit auswirken. Neben optional alkylsubstituierten 1,4-Benzochinonen können noch weitere 1,4-Chinonverbindungen, wie beispielsweise optional alkylsubstituierte 1,4-Naphthochinone eingesetzt werden. Das molare Verhältnis von optional eingesetzten 1,4-Chinonverbindungen zu Metallkomplex a1), bezogen auf die Menge an Metall M, liegt im allgemeinen im Bereich von bis zu 1000, oft von 5 bis 500 und häufig von 7 bis 250. Als weitere Komponenten kommen beispielsweise Formulierungshilfsmittel, Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, aber auch Farbstoffe, Pigmente und/oder Wachse zur Hydrophobierung in Frage. Ist die Löslichkeit der weiteren Komponenten in der die Tröpfchen ausbildenden organischen Phase größer als im wässrigen Medium, so verbleiben diese während der Copolymerisation in den Tröpfchen. Da die die Metallkomplexe a1) enthaltenden Tröpfchen aus olefinisch ungesättigten Verbindungen und/oder gering in Wasser löslichen Lösemitteln c) letztendlich die Orte der Copolymerisation von Kohlenmonoxid und den olefinisch ungesättigten Verbindungen darstellen, enthalten die gebildeten Copolymerisatteilchen in der Regel diese zusätzlichen Komponenten einpolymerisiert.

31

Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid zu den olefinisch ungesättigten Verbindungen bewegt sich in der Regel im Bereich von 10:1 bis 1:10, üblicherweise werden Werte im Bereich von 5:1 bis 1:5 oder von 2:1 bis 1:2 eingestellt.

5

- Die Copolymerisationstemperatur wird im allgemeinen in einem Bereich von 0 bis 200 °C eingestellt, wobei bevorzugt bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 130 °C und insbesondere im Bereich von 40 bis 100 °C copolymerisiert wird. Der Kohlenmonoxidpartialdruck
- 10 liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 300 bar und insbesondere im Bereich von 10 bis 220 bar. Von Vorteil ist, wenn der Gesamtpartialdruck der olefinisch ungesättigten Verbindungen unter Reaktionsbedingungen kleiner als der Kohlenmonoxidpartialdruck ist. Insbesondere ist der Gesamtpartialdruck der olefinisch
- 15 ungesättigten Verbindungen unter Reaktionsbedingungen $\leq 50\%$, $\leq 40\%$, $\leq 30\%$ oder sogar $\leq 20\%$, jeweils bezogen auf den Gesamtdruck. Der Polymerisationsreaktor wird üblicherweise vor dem Aufpressen mit Kohlenmonoxid durch Spülen mit Kohlenmonoxid, olefinisch ungesättigten Verbindungen oder Inertgas, beispielsweise Stick-
- 20 stoff oder Argon inertisiert. Häufig ist die Polymerisation jedoch auch ohne vorherige Inertisierung möglich.

- Im erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahren werden mittlere Katalysatoraktivitäten erhalten, die im allgemeinen $\geq 0,17$ kg, häufig $\geq 0,25$ kg und oft $\geq 0,5$ kg Copolymerisat pro Gramm Komplexmetall und Stunde sind.

- Erfindungsgemäß werden wässrige Copolymerisatdispersionen erhalten, deren über quasielastische Lichtstreuung (ISO-Norm 13321)
- 30 ermittelte zahlenmittlere Copolymerisatteilchendurchmesser im Bereich von bis zu 1000 nm, häufig von 100 bis 800 nm und oft von 200 bis 400 nm liegen. Von Bedeutung ist, dass die Copolymerisatteilchen in der Regel eine enge, monomodale Teilchengrößenverteilung aufweisen.

35

- Die mittels Gelpermeationschromatographie mit Polymethylmethacrylat als Standard bestimmten gewichtsmittleren Molekulargewichte der erfindungsgemäß zugänglichen Copolymerisate liegen in der Regel im Bereich von 1000 bis 1000000, häufig im Bereich von
- 40 1500 bis 800000 und oft im Bereich von 2000 bis 600000.

- Bei den nach den erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen Copolymerisaten handelt es sich, wie ^{13}C - bzw. ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen, in der Regel um lineare, alternierende
- 45 Kohlenmonoxidcopolymerisatverbindungen. Hierunter sind Copolymerisatverbindungen zu verstehen, bei welchen in der Polymerkette auf jede Kohlenmonoxideinheit eine aus der olefinischen Doppel-

32

bindung der wenigstens einen olefinisch ungesättigten Verbindung herrührende $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ oder $-\text{CH}-\text{CH}-$ Einheit und auf jede $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ oder $-\text{CH}-\text{CH}-$ Einheit eine Kohlenmonoxideinheit folgt. Insbesondere ist das Verhältnis von Kohlenmonoxideinheiten zu $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ oder $-\text{CH}-\text{CH}-$ Einheiten in der Regel von 0,9 zu 1 bis 1 zu 0,9, häufig von 0,95 zu 1 bis 1 zu 0,95 und oft von 0,98 zu 1 bis 1 zu 0,98.

Durch gezielte Variation der olefinisch ungesättigten Verbindungen ist es erfindungsgemäß möglich, Copolymerisate herzustellen, deren Glasübergangstemperatur bzw. Schmelzpunkt im Bereich von -60 bis 270°C liegt.

Mit der Glasübergangstemperatur T_g , ist der Grenzwert der Glasübergangstemperatur gemeint, dem diese gemäß G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, Bd. 190, S. 1, Gleichung 1) mit zunehmendem Molekulargewicht zustrebt. Die Glasübergangstemperatur wird nach dem DSC-Verfahren ermittelt (Differential Scanning Calorimetry, 20 K/min, midpoint-Messung, DIN 53765).

Nach Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, S. 123 und gemäß Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 19, S. 18, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1980) gilt für die Glasübergangstemperatur von höchstens schwach vernetzten Mischpolymerisaten in guter Näherung:

$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

wobei $x^1, x^2, \dots x^n$ die Massenbrüche der Monomeren 1, 2, $\dots n$ und $T_g^1, T_g^2, \dots T_g^n$ die Glasübergangstemperaturen der jeweils nur aus einem der Monomeren 1, 2, $\dots n$ aufgebauten Polymerisaten in Grad Kelvin bedeuten. Die T_g -Werte für die Homopolymerisate der meisten Monomeren sind bekannt und z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. 5, Vol. A21, S. 169, VCH Weinheim, 1992, aufgeführt; weitere Quellen für Glasübergangstemperaturen von Homopolymerisaten bilden z.B. J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1st Ed., J. Wiley, New York 1966, 2nd Ed. J. Wiley, New York 1975, und 3rd Ed. J. Wiley, New York 1989).

Die erfindungsgemäßen Copolymerisattdispersionen weisen häufig Mindestfilmbildetemperaturen $\text{MFT} \leq 80^\circ\text{C}$, oft $\leq 50^\circ\text{C}$ oder $\leq 30^\circ\text{C}$ auf. Da die MFT unterhalb 0°C nicht mehr messbar ist, kann die untere Grenze der MFT nur durch die T_g -Werte angegeben werden. Die Bestimmung der MFT erfolgt nach DIN 53787.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren sind wässrige Copolymerisationsdispersionen zugänglich, deren Feststoffanteil 0,1 bis 70 Gew.-%, häufig 1 bis 65 Gew.-% und oft 5 bis 60 Gew.-% und alle Werte dazwischen beträgt.

- 5 Selbstverständlich können die nach Abschluß der Hauptpolymerisationsreaktion im wässrigen Copolymerisationssystem verbliebenen Restmonomeren durch Dampf- und/oder Inertgasstrippung entfernt werden, ohne dass sich die Polymereigenschaften der im wässrigen Medium vorliegenden Copolymerisate nachteilig verändern.

- Die erfindungsgemäß erhältlichen wässrigen Copolymerisationsdispersionen sind häufig über mehrere Wochen oder Monate stabil und zeigen während dieser Zeit in der Regel praktisch keinerlei
- 15 Phasenseparierung, Abscheidungen oder Koagulatbildung. Sie eignen sich vorzüglich insbesondere als Bindemittel bei der Herstellung von Klebstoffen, wie beispielsweise Haftklebstoffen, Bauklebstoffen oder Industrieklebstoffen, Dichtmassen, Kunststoffputzen und Anstrichmitteln, wie beispielsweise für die Papierstreicherei,
- 20 Dispersionsfarben oder für Druckfarben und Drucklacke zum Bedrucken von Kunststofffolien sowie zur Herstellung von Vliesstoffen oder zur Herstellung von Schutzschichten und Wasserdampfsperren, wie beispielsweise bei der Grundierung. Ebenfalls können diese wässrigen Copolymerisationsdispersionen zur Modifizierung von mineralischen Bindemitteln oder anderen Kunststoffen eingesetzt werden.

- Auch sei festgehalten, dass die erfindungsgemäß erhältlichen wässrigen Copolymerisationsdispersionen in einfacher Weise zu redispergierbaren Copolymerisationspulvern trockenbar sind (z.B.
- 30 Gefrier Trocknung oder Sprühtrocknung). Dies gilt insbesondere dann, wenn die Glasübergangstemperatur der Copolymerisate $\geq 50^\circ\text{C}$, vorzugsweise $\geq 60^\circ\text{C}$, besonders bevorzugt $\geq 70^\circ\text{C}$, ganz besonders bevorzugt $\geq 80^\circ\text{C}$ und insbesondere bevorzugt $\geq 90^\circ\text{C}$ bzw. $\geq 100^\circ\text{C}$ beträgt. Die Copolymerisationspulver eignen sich ebenfalls als Bindemittel in Klebstoffen, Dichtmassen, Kunststoffputzen und
- 35 Anstrichmitteln, sowie zur Herstellung von Vliesstoffen oder zur Modifizierung von mineralischen Bindemitteln, wie beispielsweise Mörtel oder Zement, oder als modifizierende Additive in anderen Kunststoffen.

- 40 Unter Verwendung der in der Suspensionspolymerisation von Kohlenmonoxid und olefinisch ungesättigten Verbindungen üblichen, einfach zugänglichen öllöslichen Metallkomplexen, eröffnet das erfindungsgemäße Verfahren einen ökonomischen, ökologischen,
- 45 präparativ einfachen und sicherheitstechnisch weitgehend unbedenklichen Zugang zu wässrigen Copolymerisationsdispersionen von linearen, alternierenden Kohlenmonoxidcopolymerisaten. Aufgrund ih-

rer Herstellung weisen die erfindungsgemäß zugänglichen wässrigen Copolymerisatdispersionen Copolymerisatteilchen auf, die keine oder nur geringste Mengen [gegebenenfalls beispielsweise organische Hydroxyverbindung a3)] an organischen Lösemitteln enthalten. Wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch in Anwesenheit von gering in Wasser löslichen Lösemitteln c) durchgeführt, so lässt sich eine Geruchsbelastung bei der Ausbildung von Copolymerisatfilmen durch Auswahl hochsiedender Lösemittel c) vermeiden. Andererseits wirken die optional verwendeten Lösemittel c) häufig als Koaleszenzmittel und begünstigen damit die Filmbildung. Verfahrensbedingt weisen die erfindungsgemäß zugänglichen Copolymerisatdispersionen Copolymerisatteilchen mit einer engen, monomodalen Teilchengrößenverteilung auf. Die erhaltenen wässrigen Copolymerisatdispersionen sind darüber hinaus auch bei kleinen Dispergiermittelmengen über Wochen und Monate stabil und zeigen während dieser Zeit in der Regel praktisch keinerlei Phasenseparierung, Abscheidungen oder Koagulatbildung. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind jedoch auch wässrige Copolymerisatdispersionen zugänglich, deren Copolymerisatteilchen neben dem Copolymerisat noch weitere Zusatzstoffe, wie beispielsweise Formulierungshilfsmittel, Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, aber auch Farbstoffe, Pigmente und/oder Wachse enthalten. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die verwendeten Additive, beispielsweise die eingesetzten Stabilisatoren, sich bereits im Partikel befinden, wodurch die Durchmischung sehr gut wird. Dies ermöglicht weiterhin eine Verringerung der Formulierungsschritte.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

1. Herstellung der Metallkomplexe

[1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]-palladium-(II)-acetat

In einem 100 ml-Schlenkrohr wurden bei 20 bis 25 °C (Raumtemperatur) unter Argonatmosphäre 50 ml wasserfreies Tetrahydrofuran (THF) vorgelegt und unter Rühren mittels eines Magnetrührers 5,0 g Palladium-(II)-acetat (98 %, Fa. Aldrich) zugegeben. Nach 5 Minuten filtrierte man die entstandene braune Lösung über eine Glasfritte, setzte der klaren Lösung unter Argonatmosphäre und Rühren eine Lösung von 9,9 g 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan (98 %; Fa. Strem Chemicals GmbH) in 20 ml wasserfreiem THF zu und rührte die erhaltene gelbe Lösung 20 Minuten bei Raumtemperatur. Anschließend destillierte man das Lösemittel im Vakuum ab, wobei

14,9 g (99 % der Theorie) eines gelben Feststoffes zurückblieben (Komplex 1).

[1,3-Bis(di(n-decyl)phosphino)propan]-palladium-(II)-acetat

5

Die Herstellung von [1,3-Bis(di(n-decyl)phosphino)propan]-palladium-(II)-acetat erfolgte analog Komplex 1 mit der Ausnahme, dass 16 g 1,3-Bis(di(n-decyl)phosphino)propan anstelle von 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan eingesetzt wurde.

- 10 Nach Abdestillieren des Lösemittels verblieben 21 g (99 % der Theorie) eines rotbraunen Feststoffes (Komplex 2). Die Herstellung des 1,3-Bis(di(n-decyl)phosphino)propans erfolgte nach Lindner et al. in J. Organomet. Chem. 2000 (602) S. 173 bis 187.

15 2. Polymerisationsbeispiele

Beispiel 1

- Bei Raumtemperatur wurden in einem Schlenkrohr unter Argon-
- 20 atmosphäre und Rühren 10 mg Komplex 1 in 5 g Toluol (99 Gew.-%; Fa. Aldrich) gelöst, anschließend mit 15 mg Trifluoressigsäure (99 Gew.-%; Fa. Aldrich), 0,5 g n-Hexadecan (99 Gew.-%, Fa. Aldrich), 10 mg -1,4-Benzochinon (98 Gew.-%; Fa. Aldrich) sowie 1 g 10-Undecensäure (98 Gew.-%; Fa. Aldrich) versetzt und 5 Minuten
- 25 gerührt. Die so erhaltene organische Komplexlösung rührte man bei Raumtemperatur und unter Argonatmosphäre in eine wässrige Lösung, bestehend aus 100 g entionisiertem Wasser und 1,0 g Texapon® NSO (Schwefelsäurehalbester-Natriumsalz von n-Dodecanoethoxylat, mittlerer Ethoxylierungsgrad: 25; Marke der Fa. Henkel) unter
- 30 Bildung einer Öl-in-Wasser-Emulsion ein. Diese Emulsion wurde für 10 Minuten mit einer Sonotrode (Sonifier II 450 der Fa. Branson) in Kontakt gebracht und anschließend die mittlere Tröpfchengröße bestimmt.
- 35 Die mittlere Tröpfchengröße der wässrigen Emulsionen wurde generell mittels quasielastischer dynamischer Lichtstreuung mit einem Coulter N4 Plus Particle Analysers der Fa. Coulter Scientific Instruments bestimmt. Im vorliegenden Fall betrug die mittlere Tröpfchengröße 200 nm.
- 40 Danach überführte man die erhaltene wässrige Emulsion in einen mit einem Stabrührer ausgerüsteten 300 ml-Stahlautoklaven und verdrängte die Luft mittels mehrmaligen Spülens mit Ethylen. Anschließend wurden bei Raumtemperatur 30 bar Ethylen und 30 bar
- 45 Kohlenmonoxid aufgespresst. Unter Rühren (500 Umdrehungen pro Minute) heizte man das Reaktionsgemisch auf 80 °C auf und rührte 2 Stunden bei dieser Temperatur. Danach wurde das Reaktionsgemisch

36

- auf Raumtemperatur abgekühlt und der Inhalt des Stahlautoklaven auf Atmosphärendruck entspannt. Es wurden 100 g einer wässrigen Copolymerisatdispersion mit einem Feststoffgehalt von 10 Gew.-% und einem Koagulatgehalt < 1 Gew.-% erhalten. Die mittlere
- 5 Teilchengröße betrug 350 nm. Der Schmelzpunkt wurde zu 260 °C bestimmt. Darüber hinaus war die wässrige Copolymerisatdispersion stabil und zeigte über 10 Wochen keine Phasenseparierung, Abscheidungen oder Koagulatbildung.
- 10 Der Feststoffgehalt wurde generell bestimmt, indem ca. 1 g der wässrigen Copolymerisatdispersion in einem offenen Aluminiumtiegel mit einem Innendurchmesser von ca. 3 cm in einem Trockenschrank bei 100 °C und 10 mbar (absolut) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Zur Bestimmung des Feststoffgehalts wurden je-
- 15 weils zwei separate Messungen durchgeführt und der entsprechende Mittelwert gebildet.

- Der Koagulatgehalt wurde generell bestimmt, indem man die gesamte erhaltene wässrige Copolymerisatdispersion über ein 45 µm-Filter-
- 20 gewebe filtrierte. Das Filtergewebe wurde anschließend mit 50 ml entionisiertem Wasser gespült und bei 100 °C/1 bar (absolut) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Aus der Gewichts Differenz des Filtergewebes vor der Filtration und dem Filtergewebe nach der Filtration und Trocknung wurde der Koagulatgehalt bestimmt.
- 25 Der mittlere Teilchendurchmesser der Copolymerisatteilchen wurde generell durch dynamische Lichtstreuung an einer 0,005 bis 0,01 gewichtsprozentigen wässrigen Dispersion bei 23 °C mittels eines Autosizer IIC der Fa. Malvern Instruments, England, ermittelt.
- 30 Angegeben wird der mittlere Durchmesser der Kumulanten auswertung (cumulant z-average) der gemessenen Autokorrelationsfunktion (ISO-Norm 13321).

- Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur bzw. des Schmelzpunk-
- 35 tes erfolgte generell gemäß DIN 53765 mittels eines DSC820-Geräts, Serie TA8000 der Fa. Mettler-Toledo.

Vergleichsbeispiel

- 40 Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Ausnahme, dass zur Lösung des Komplexes 1 anstelle von 5 g Toluol 2 g Methanol eingesetzt und der organischen Komplexlösung kein n-Hexadecan zugesetzt wurde. Wesentlich ist, dass sich die organische Komplexlösung beim Einrühren in das wässrige Reaktionsmedium ohne Ausbildung einer
- 45 sichtbaren heterogenen Phase auflöste.

37

Nach Entspannen des Stahlautoklaven auf Atmosphärendruck wurde eine klare wässrige Lösung erhalten, welche kein Copolymerisat enthielt.

5 Beispiel 2

Bei 50 °C wurden in einem Schlenkrohr unter Argonatmosphäre und Rühren 10 mg Komplex 2 in 10 g n-Octadecan (99 Gew.-%; Fa. Aldrich) gelöst, anschließend mit 15 mg Trifluoressigsäure versetzt und 5 Minuten gerührt. Die so erhaltene organische Komplexlösung rührte man bei 50 °C und unter Argonatmosphäre in eine wässrige Lösung, bestehend aus 100 g entionisiertem Wasser und 1,0 g Texapon® NSO unter Bildung einer Öl-in-Wasser-Emulsion ein. Diese Emulsion wurde für 10 Minuten mit einer Sonotrode (Sonifier II 450 der Fa. Branson) in Kontakt gebracht und anschließend die mittlere Tröpfchengröße zu 200 nm bestimmt.

Danach überführte man die erhaltene und auf Raumtemperatur abgekühlte wässrige Emulsion in einen mit einem Stabrührer ausgerüsteten 300 ml-Stahlautoklaven und verdrängte die Luft mittels mehrmaligen Spülens mit 1-Buten. Anschließend wurden bei Raumtemperatur 30 g 1-Buten eingebracht und 60 bar Kohlenmonoxid aufgespresst. Unter Rühren (500 Umdrehungen pro Minute) heizte man das Reaktionsgemisch auf 80 °C auf und rührte 10 Stunden bei dieser Temperatur. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und der Inhalt des Stahlautoklaven auf Atmosphärendruck entspannt. Es wurden 120 g einer wässrigen Copolymerisatdispersion mit einem Feststoffgehalt von 20 Gew.-% und einem Koagulatgehalt < 0,1 Gew.-% erhalten. Die mittlere Teilchengröße betrug 230 nm. Die Glasübergangstemperatur wurde zu -10 °C bestimmt. Darüber hinaus war die wässrige Copolymerisatdispersion stabil und zeigte über 10 Wochen keine Phasenseparierung, Abscheidungen oder Koagulatbildung.

35 Beispiel 3

Bei Raumtemperatur wurden in einem Schlenkrohr unter Argonatmosphäre und Rühren 50 mg Komplex 2 in 300 g 1-Octadecen (90 Gew.-%; Fa. Aldrich) gelöst, anschließend mit 75 mg Trifluoressigsäure versetzt und 5 Minuten gerührt. Die so erhaltene organische Komplexlösung rührte man bei Raumtemperatur und unter Argonatmosphäre in eine wässrige Lösung, bestehend aus 700 g entionisiertem Wasser und 10 g Lumiten® IRA (Sulfobernsteinsäure-di-2-ethylhexylester; Marke der Fa. BASF AG) unter Bildung einer Öl-in-Wasser-Emulsion ein. Diese Emulsion wurde mittels eines Microfluidizers (Typ M 120 der Fa. Microfluidics Corp.) in

einem Durchlauf bei 1000 bar emulgiert und anschließend die mittlere Tröpfchengröße zu 220 nm bestimmt.

Danach überführte man die erhaltene wässrige Emulsion in einen
5 mit einem Stabrührer ausgerüsteten 3,5 l-Stahlautoklaven und verdrängte die Luft mittels mehrmaligen Spülens mit Kohlenmonoxid. Anschließend wurden bei Raumtemperatur 60 bar Kohlenmonoxid auf-
gepresst. Unter Rühren (500 Umdrehungen pro Minute) heizte man
das Reaktionsgemisch auf 80 °C auf und rührte 15 Stunden bei die-
10 ser Temperatur. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und der Inhalt des Stahlautoklaven auf Atmosphärendruck entspannt. Nach Abtrennung von nicht umgesetzten 1-Octa-
decen mittels eines Scheidetrichters wurden 950 g einer wässrigen Copolymerisatdispersion mit einem Feststoffgehalt von 18 Gew.-%
15 und einem Koagulatgehalt < 0,1 Gew.-% erhalten. Die mittlere Teilchengröße betrug 300 nm. Der Schmelzpunkt wurde zu 40 °C bestimmt. Darüber hinaus war die wässrige Copolymerisatdispersion stabil und zeigte über 10 Wochen keine Phasenseparierung, Abscheidungen oder Koagulatbildung.

20

Beispiel 4

Bei Raumtemperatur wurden unter Argonatmosphäre und Rühren 10 mg
Palladium-(II)-acetat in 1 g Methanol gelöst, anschließend in
25 einem Schlenkrohr unter Argonatmosphäre und Rühren einer Lösung bestehend aus 34 mg 2,2'-Bipyridin (99 Gew.-%, Fa. Aldrich),
41 mg Trifluoressigsäure, 4,0 g 10-Undecensäure, 2,0 g n-Hexadecan, 20 mg 1,4-Benzochinon und 200 g Styrol (99 Gew.-%, Fa. BASF)
zugemischt und 10 Minuten gerührt. Die so erhaltene organische
30 Komplexlösung rührte man bei Raumtemperatur und unter Argonatmosphäre in eine wässrige Lösung, bestehend aus 600 g entionisiertem Wasser und 8 g Emulgator K30 (C₁₀-C₁₈-Alkylsulfonsäure-Natriumsalz; Fa. Bayer AG) unter Bildung einer Öl-in-Wasser-Emulsion ein. Diese Emulsion wurde mittels eines Hochdruckhomogenisa-
35 tors (Typ NS 1001 L Panda der Fa. Niro Soavi) in einem Durchlauf bei 850 bar emulgiert und anschließend die mittlere Tröpfchengröße zu 180 nm bestimmt.

Danach überführte man die erhaltene wässrige Emulsion in einen
40 mit einem Stabrührer ausgerüsteten 3,5 l-Stahlautoklaven und verdrängte die Luft mittels mehrmaligen Spülens mit Kohlenmonoxid. Anschließend wurden bei Raumtemperatur 60 bar Kohlenmonoxid auf-
gepresst. Unter Rühren (500 Umdrehungen pro Minute) heizte man
das Reaktionsgemisch auf 80 °C auf und rührte 16 Stunden bei die-
45 ser Temperatur. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und der Inhalt des Stahlautoklaven auf Atmosphärendruck entspannt. Nach Abtrennung von nicht umgesetzten Styrol

39

mittels eines Scheidetrichters wurden 700 g einer wässrigen Copolymerisatdispersion mit einem Feststoffgehalt von 15 Gew.-% und einem Koagulatgehalt $< 0,1$ Gew.-% erhalten. Die mittlere Teilchengröße betrug 300 nm. Der Schmelzpunkt wurde zu 40 °C bestimmt. Darüber hinaus war die wässrige Copolymerisatdispersion stabil und zeigte über 10 Wochen keine Phasenseparierung, Abscheidungen oder Koagulatbildung.

10

15

20

25

30

35

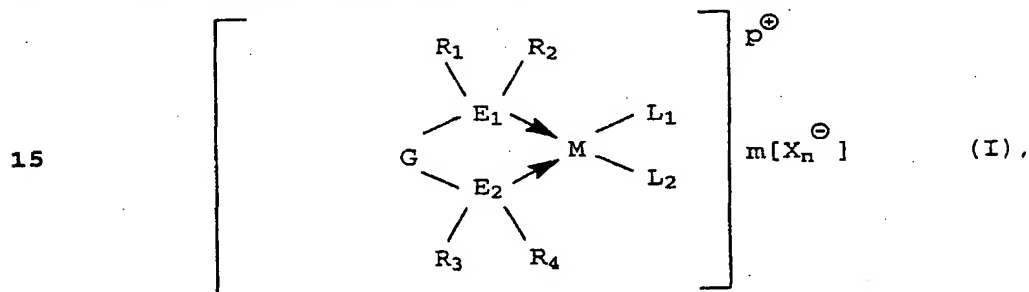
40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung wässriger Copolymerisattdispersionen von Copolymerisaten aus Kohlenmonoxid und olefinisch ungesättigten Verbindungen durch Copolymerisation von Kohlenmonoxid und olefinisch ungesättigten Verbindungen in wässrigem Medium in Gegenwart von

10 a1) Metallkomplexen der allgemeinen Formel (I)

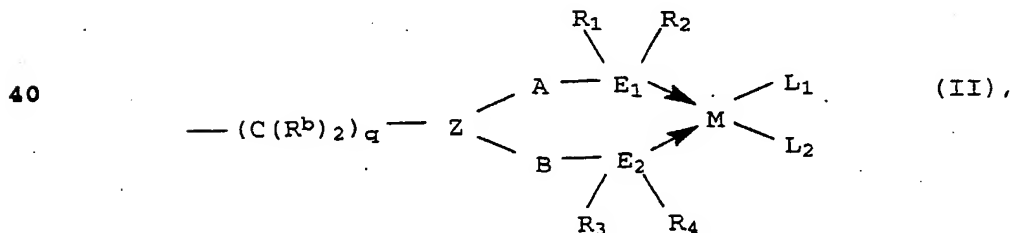


20

in der die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben:

25 G $-(CR^b)_r-$ oder $-(CR^b)_s-Si(R^a)_2-(CR^b)_t-$, $-A-O-B-$ oder $-A-Z(R^5)-B-$ mit

30 R^5 Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{14} -Aryl, mit funktionellen Gruppen auf der Basis der nicht-metallischen Elemente der Gruppen IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems substituiertes C_6 - bis C_{14} -Aryl, Aralkyl mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 14 C-Atomen im Arylrest, Heteroaryl, langkettige Reste mit 5 bis 30 C-Atomen in der Kette, die über polare oder geladene Endgruppen verfügen, $-N(R^b)_2$, $-Si(R^c)_3$ oder einen Rest der allgemeinen Formel II



45

in der

- 5 q eine ganze Zahl von 0 bis 20 bedeutet und die weiteren Substituenten in Formel (II) die gleiche Bedeutung wie in Formel (I) haben,
- 10 A, B $-(CR^{b_2})_{r'}-$ oder $-(CR^{b_2})_s-Si(R^a)_2-(CR^{b_2})_t-$ oder $-N(R^b)-$, ein $r'-$, $s-$ oder $t-$ atomiger Bestandteil eines Ring-systems oder zusammen mit Z ein $(r'+1)-$, $(s+1)-$ oder $(t+1)-$ atomiger Bestandteil eines Heterocyclus,
- 15 R^a unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes C_1- bis C_{20} -Alkyl, C_3- bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6- bis C_{14} -Aryl, mit funktionellen Gruppen auf der Basis der nichtmetallischen Elemente der Gruppen IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems substituiertes C_6- bis C_{14} -Aryl, Aralkyl mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkylteil und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil,
- 20 R^b wie R^a und zusätzlich Wasserstoff und $-Si(R^c)_3$,
- 25 R^c lineares oder verzweigtes C_1- bis C_{20} -Alkyl, C_3- bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6- bis C_{14} -Aryl oder Aralkyl mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkylteil und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil,
- 30 r 1, 2, 3 oder 4 und
- r' 1 oder 2,
- s, t 0, 1 oder 2, wobei $1 \leq s+t \leq 3$
- 35 Z ein Element aus der Gruppe VA des Periodensystems der Elemente
- 40 M ein Metall ausgewählt aus den Gruppen VIIIB, IB oder IIB des Periodensystems der Elemente,
- 45 E^1, E^2 ein nichtmetallisches Element aus der Gruppe VA des Periodensystems der Elemente,
- R^1 bis R^4 unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes C_1- bis C_{20} -Alkyl, C_3- bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6- bis C_{14} -Aryl, mit funktionellen Gruppen auf der Basis der

42

nichtmetallischen Elemente der Gruppen IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems substituiertes C₆- bis C₁₄-Aryl, Aralkyl mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 14 C-Atomen im Arylrest oder Heteroaryl,

5

L¹, L² formal geladene oder neutrale Liganden,

X formal ein- oder mehrwertige Anionen,

10

p 0, 1, 2, 3 oder 4,

m, n 0, 1, 2, 3 oder 4,

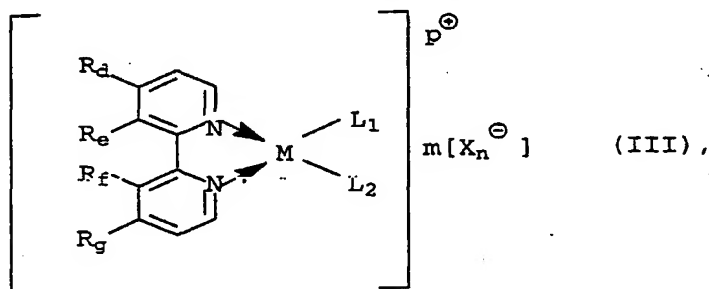
15

wobei $p = m \times n$,

oder eine Verbindung der allgemeinen Formel (III)

20

25



worin

30

R^d, R^e,

R^f, R^g unabhängig voneinander für Wasserstoff, linear oder verzweigtes C₁- bis C₆-Alkyl oder

35

R^e und R^f zusammen für einen fünf- oder sechsgliedrigen Carbo- oder Heterocyclus stehen und

die übrigen Substituenten und Indizes die unter Formel (I) angegebene Bedeutung annehmen,

40

b) Dispergiermitteln und gegebenenfalls

c) gering in Wasser löslichen organischen Lösemitteln, wobei

d) die Metallkomplexe a) in einer Teil- oder der Gesamtmenge der olefinisch ungesättigten Verbindungen und/oder der gering in Wasser löslichen organischen Lösemitteln c) gelöst sind und

45

43

- 5 e) die Teil- oder die Gesamtmenge der olefinisch ungesättigten Verbindungen und/oder der gering in Wasser löslichen organischen Lösemittel c), welche die Metallkomplexe a1) gelöst enthält, im wässrigen Medium als disperse Phase mit einem mittleren Tröpfchendurchmesser \leq 1000 nm vorliegt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerisation in Gegenwart von
- a1) Metallkomplexen der allgemeinen Formel (I) oder (III) und
- 15 a2) einer Säure
- durchgeführt wird.
- 20 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerisation in Gegenwart von
- a1) Metallkomplexen der allgemeinen Formel (I) oder (III),
- a2) einer Säure und
- 25 a3) einer organischen Hydroxyverbindung
- durchgeführt wird.
- 30 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als olefinisch ungesättigte Verbindungen Ethen, Propen, 1-Buten, i-Buten, 1-Penten, Cyclopenten, 1-Hexen, 1-Octen, Cyclohexen und/oder Norbornen oder diese im Gemisch mit 10-Undecensäure, 3-Butensäure, 4-Pentensäure, 5-Hexensäure und/oder Styrol-4-sulfonsäure verwendet.
- 35 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Dispergiermittel b) anionische, kationische und/oder nichtionische Emulgatoren verwendet.
- 40 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als organische Lösemittel c) aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Fettalkohole und Fettsäureester verwendet werden.
- 45 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Teil- oder die Gesamtmenge der olefinisch ungesättigten Verbindungen und/oder der gering in Wasser lös-

lichen organischen Lösemittel c), welche die Metallkomplexe
a1) gelöst enthält und welche im wässrigen Medium als dis-
perse Phase mit einem mittleren Tröpfchendurchmesser ≤ 1000
nm vorliegt, weitere Komponenten enthält.

5

8. Wässrige Copolymerisatdispersion hergestellt nach einem Ver-
fahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.

9. Verwendung einer wässrigen Copolymerisatdispersion gemäß An-
spruch 7 als Bindemittel in Klebstoffen, Dichtmassen, Kunst-
stoffputzen und Anstrichmitteln.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inventor's Application No
PCT/EP 02/07409

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G67/02 B01J31/18 B01J31/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 17 920 A (BASF AG) 26 October 2000 (2000-10-26) page 9, line 59 -page 10, line 17 claims 1-3	1-9
A	DE 198 29 520 A (BASF AG) 5 January 2000 (2000-01-05) page 3, line 45 -page 3, line 49 claims 1,5-7	1-9
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents :**

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *S* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 October 2002

Date of mailing of the international search report

05/11/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Heidenhain, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/07409

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>JIANG Z ET AL: "WATER-SOLUBLE PALLADIUM(II) COMPOUNDS AS CATALYSTS FOR THE ALTERNATING COPOLYMERIZATION OF OLEFINS WITH CARBON MONOXIDE IN AN AQUEOUS MEDIUM" MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, vol. 27, no. 24, 21 November 1994 (1994-11-21), pages 7215-7216, XP000480232 ISSN: 0024-9297 cited in the application page 7215, column 1 -page 7215, column 2 -----</p>	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No

PCT/EP 02/07409

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19917920	A	26-10-2000	DE 19917920 A1	26-10-2000
			AU 3819900 A	02-11-2000
			BR 0009386 A	08-01-2002
			CN 1347429 T	01-05-2002
			WO 0063277 A1	26-10-2000
			EP 1171506 A1	16-01-2002
DE 19829520	A	05-01-2000	DE 19829520 A1	05-01-2000
			AU 4614599 A	24-01-2000
			BR 9911755 A	03-04-2001
			CN 1308649 T	15-08-2001
			WO 0001756 A1	13-01-2000
			EP 1091995 A1	18-04-2001
			JP 2002519492 T	02-07-2002

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08G67/02 B01J31/18 B01J31/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08G B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 199 17 920 A (BASF AG) 26. Oktober 2000 (2000-10-26) Seite 9, Zeile 59 -Seite 10, Zeile 17 Ansprüche 1-3	1-9
A	DE 198 29 520 A (BASF AG) 5. Januar 2000 (2000-01-05) Seite 3, Zeile 45 -Seite 3, Zeile 49 Ansprüche 1,5-7	1-9
	--- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Oktober 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/11/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Heidenhain, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>JIANG Z ET AL: "WATER-SOLUBLE PALLADIUM(II) COMPOUNDS AS CATALYSTS FOR THE ALTERNATING COPOLYMERIZATION OF OLEFINS WITH CARBON MONOXIDE IN AN AQUEOUS MEDIUM" MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, Bd. 27, Nr. 24, 21. November 1994 (1994-11-21), Seiten 7215-7216, XP000480232 ISSN: 0024-9297 in der Anmeldung erwähnt Seite 7215, Spalte 1 -Seite 7215, Spalte 2 -----</p>	1-9

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung

, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07409

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19917920 A	26-10-2000	DE 19917920 A1	26-10-2000
		AU 3819900 A	02-11-2000
		BR 0009386 A	08-01-2002
		CN 1347429 T	01-05-2002
		WO 0063277 A1	26-10-2000
		EP 1171506 A1	16-01-2002
DE 19829520 A	05-01-2000	DE 19829520 A1	05-01-2000
		AU 4614599 A	24-01-2000
		BR 9911755 A	03-04-2001
		CN 1308649 T	15-08-2001
		WO 0001756 A1	13-01-2000
		EP 1091995 A1	18-04-2001
		JP 2002519492 T	02-07-2002